

Untersuchungen zur selektiven Hydrierung von Phenolderivaten zu den Cyclohexanonanalogen- Katalysator- und Verfahrensentwicklung

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt



zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Ingenieur Markus Wydra
aus Bensberg

Berichterstatter:	Prof. Dr. H. Vogel
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. H. Neunhoeffter
Tag der Einreichung:	06.01.2000
Tag der mündlichen Prüfung:	07.02.2000

Darmstadt 2000

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule Darmstadt unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Vogel in der Zeit vom 01.12.1995 bis zum 23.12.1999 angefertigt. Teile dieser Arbeit bilden die Grundlage zu folgenden Patentanmeldungen:

Offenlegungsschrift DE 198 49 241 A 1

Offenlegungsschrift EP 0 913 376 A 1

Mein Dank gilt all denen, die mir mit Rat und Tat zur Seite gestanden haben und damit auch zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Ohne andere zu sehr zurücksetzen zu wollen, möchte ich mich an erster Stelle aufrichtig bei Herrn Prof. Dr. H. Vogel für seine stete Unterstützung und sein großes Engagement bedanken. Dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. H. Vogel sei für die freundliche Aufnahme gedankt. Den Herren Dipl.-Ing. A. Drochner und Dr. R. Cartarius danke ich für die allzeit gute Kooperation und den offenen Gedankenaustausch bei hydrierspezifischen Fragestellungen.

Der Firma Merck KGaA, Darmstadt, sei für die finanzielle und materielle Unterstützung gedankt. Ich hoffe vor allem, das in mich gesetzte Vertrauen der Herren Dr. N. Schweickert, Abteilungsleiter der Zentralen Verfahrensentwicklung / Technika, und Dr. B. Oster, zum damaligen Zeitpunkt Laborleiter der Hydrierabteilung, erfüllt zu haben. Den späteren Laborleitern der Hydrierabteilung Herr Dr. P. Mackert und Dr. T. Koppe sowie dem restlichen Hydrierteam danke ich für die doch größtenteils erfolgreiche Zusammenarbeit.

Meinen Eltern und Geschwistern, vor allem meinem Bruder Volker, danke ich für ihre Unterstützung während der Anfertigung dieser Arbeit. Ein Dank gebührt auch meiner „alten Freundin“ Eva für ihr stets großes Verständnis.

Inhaltsverzeichnis

1. Theoretischer Teil	1
1.1 Einleitung	1
1.2 Literatur	10
1.2.1 Selektive Gasphasen-Hydrierung von Phenolen	10
1.2.2 Selektive Phenolhydrierung in der Schmelze	15
1.2.3 Selektive Hydrierung von Phenolen unter Einsatz von Solventien	17
1.3 Aufgabenstellung	19
2. Experimenteller Teil	21
2.1 Beschreibung und Charakterisierung der eingesetzten Katalysatoren	21
2.2 Analytik der Hydrierprodukte	25
2.3 Aufbau der satzweise betriebenen Hydrier-Apparatur	27
2.4 Ermittlung der günstigen Reaktionsparameter im Batch-Modus	29
2.4.1 Vergleich verschiedener Edelmetall-Aktivkohle-Katalysatoren	30
2.4.2 Hydrierergebnisse an Natriumcarbonat-belegten Edelmetall-Aktivkohle-Katalysatoren	33
2.4.3 Lösungsmittel-Einfluß auf die Selektivität der Phenolderivat-Hydrierung an Natriumcarbonat-belegter Palladium-Kohle	37
2.4.4 Vergleichende Hydrierung an verschieden geträgerten Palladium-Katalysatoren ohne und mit Natriumcarbonatdotierung	40
2.4.5 Hydrierungen an mit Natriumsalzen belegter Palladium-Kohle	41
2.4.6 Druckabhängigkeit der Cyclohexanonderivat-Selektivität	45
2.5 Apparatur zur Vermessung der Kinetik einer heterogen katalysierten Flüssigphasen-Hydrierung an einem gradientenfrei und stationär betriebenen Autoklaven	49
2.5.1 Entwicklung eines geeigneten Filters für kontinuierlich betriebene Hydrierungen an einem Palladium-Kohle-Suspensionskatalysator	54
2.5.2 Beschreibung der Apparatur zur Hydrierung im kontinuierlichen Betrieb	59
2.5.3 Verweilzeitverhalten des Reaktors	62

2.6	Phasentransferproblematik und Porendiffusionshemmung	64
2.6.1	Einfluß des Gas-Flüssig-Stofftransports auf die Reaktionsgeschwindigkeit	68
2.6.2	Einfluß des Flüssig-Fest-Übergangs auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit	72
2.6.3	Porendiffusionshemmung	76
2.7	Ergebnisse der kontinuierlich durchgeführten Experimente	79
2.7.1	Beseitigung der Desaktivierungsproblematik	79
2.7.2	Einfluß der Phenolkonzentration auf dessen Verbrauchsgeschwindigkeit	82
2.7.3	Einfluß der Cyclohexanonderivat-Konzentration	83
2.7.4	Gegenseitige Beeinflussung der Reaktion von 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol und Cyclohexanonderivat	85
2.7.5	Einfluß des Wasserstoffdrucks auf die Geschwindigkeit der Teilreaktionen	87
2.8	Modellierung der Hydrierung des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenols	92
2.9	Aufarbeitung des Hydrierproduktes	99
2.10	Selektive Hydrierung weiterer Phenolderivate	107
2.11	Vergleich des alten mit dem neuen Verfahren	113
3.	Zusammenfassung	117
4.	Abkürzungsverzeichnis	121
5.	Literaturverzeichnis	123
6.	Anhang	

1. Theoretischer Teil

1.1 Einleitung

In der industriellen organischen Chemie [1] stellen Hydrierungen eine wichtige Methode zur Darstellung sowohl von Grund- und Zwischenprodukten als auch der von Feinchemikalien mit hoher Wertschöpfung dar. Gemeinsam ist diesen Verfahren der Einsatz von Katalysatoren, die heterogener oder homogener Art sein können. Eine Sonderstellung nehmen heterogenisierte Homogenkatalysatoren ein.

Die Reduktion funktioneller Gruppen mittels komplexer Hydride wie Natriumborhydrid oder Lithiumaluminiumhydrid macht als Alternative zu heterogen katalysierten Hydrierungen nur für Produkte hoher Gewinnmarge und niedriger Jahresproduktion wie etwa pharmazeutischen Wirkstoffen wirtschaftlich Sinn.

Für heterogen katalysierte Hydrierungen [2-4] finden aus der Gruppe der Platin-Metalle vor allem Platin, Rhodium, Palladium und Ruthenium Verwendung. Diese katalytisch aktiven Metalle werden fein verteilt auf Materialien mit großer spezifischer Oberfläche wie Aluminiumoxid, Aktivkohle oder silikatischen Materialien aufgebracht. Dies geschieht durch Tränkung des Trägers mit einer Salzlösung des aufzubringenden Metalls und nachfolgender Fällung oder Trocknung. Abschließend wird der Katalysator aktiviert.

Eine zweite wichtige Gruppe von Hydrierkontakten stellen die sogenannten Skelettkatalysatoren auf Raney-Basis mit Nickel, Kupfer oder Cobalt dar. Hergestellt werden die Raney-Katalysatoren durch Behandlung einer Aluminium-Legierung des jeweiligen Metalls mit heißer Natronlauge (Herauslösen von Aluminium als Natriumaluminat).

Für die Eignung eines Metalls in katalysierten Hydrierungen ist entscheidend, daß es das reaktionsträge Wasserstoffmolekül dissoziativ chemisorbiert. Die dabei in der Regel homolytisch gebildeten Wasserstoffatome haben die nötige Reaktivität zur Anlagerung an das ungesättigte Substrat. Das zu hydrierende Edukt kann ebenfalls durch Chemisorption am katalytisch aktiven Metall aktiviert werden. Alternativ dazu können die für das Substrat katalytisch aktiven Zentren auch auf dem verwendeten Träger liegen. In diesem Fall kommt es zur Reaktion mit Spill-over-Wasserstoff: Wasserstoffatomen, die an der Metallkomponente des Katalysators gebildet werden, und durch Oberflächendiffusion zu den auf dem Träger chemisorbierten Edukten gelangen.

Nicht immer ist das gebildete Hydrierprodukt das Ergebnis einer formalen Wasserstoffaddition. Beispielsweise entstehen bei der Hydrierung von Nitroso- oder Nitroverbindungen nicht etwa die Hydroxylamin-, sondern die Aminoderivate als Endprodukte. Die Nitrogruppe des Edukts sowie das Hydroxylaminprodukt der Nitroso-reduktion unterliegen im Reaktionsverlauf jeweils einer Hydrogenolyse, der Bindungsspaltung unter Wasserstoffaddition (Abb. 1.1).

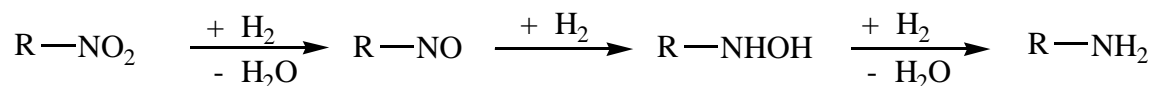


Abb. 1.1: Schema der Nitrogruppen-Reduktion.

Aus der Vielzahl großtechnisch durchgeführter Hydrierreaktionen seien solche Prozesse wie die Darstellung von Sorbit aus Glucose für die industrielle Vitamin C-Synthese, die Darstellung von Hexamethyldiamin aus Adipodinitril und die Fetthärtung als Beispiele genannt (Abb. 1.2).

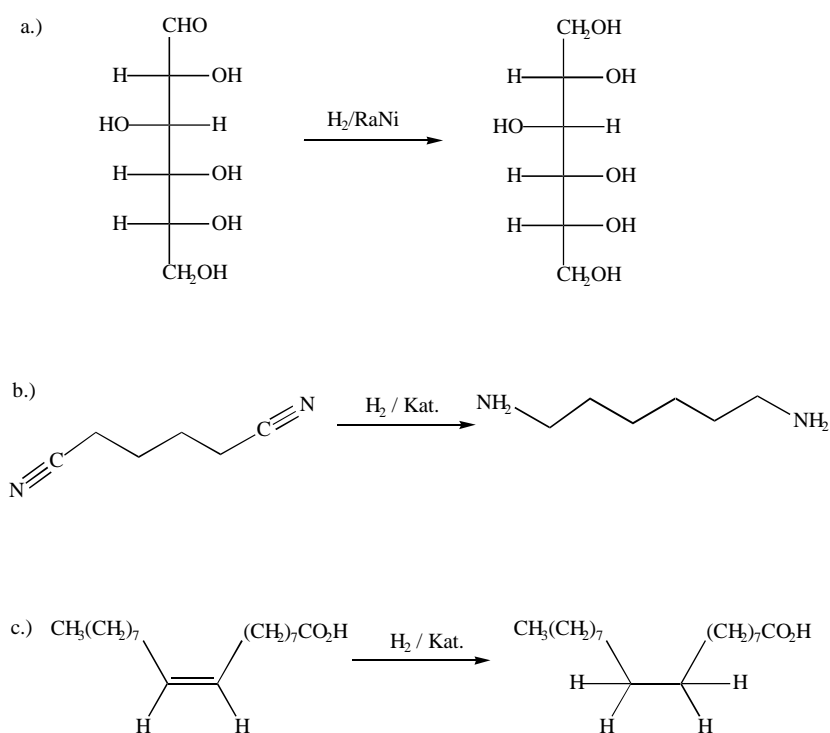


Abb. 1.2: Beispiele großtechnisch durchgeführter Hydrier-Reaktionen

- a.) Hydrierung von Glucose zu Sorbit
- b.) Hexamethyldiamin aus Adipodinitril
- c.) Beispielreaktion zur Härtung von Fetten.

Der große Komplex der für die Petrochemie relevanten Hydrierreaktionen wird unter dem Überbegriff Hydrotreating und Hydroprocessing zusammengefaßt, worunter solche Verfahren wie die Hydrodesulfurierung, das Hydrocracken, die Hydroisomerisierung u. a. fallen.

Bis in die 60er Jahre hinein stellte Phenol den wichtigsten Rohstoff für die Darstellung des sogenannten KA-Öls (Keton-Alkohol) dar, einem Gemisch der Hydrierprodukte Cyclohexanon und Cyclohexanol [5]. Der Wert dieses Hydrierprodukts korrelierte mit dem Gehalt an der vielseitiger einsetzbaren Ketoverbindung. Cyclohexanon wird zur Bildung des Nylon-6-Monomers ϵ -Caprolactam benötigt. Das nicht-aufgetrennte KA-Öl kann lediglich für die Oxidation zur Nylon-6,6-relevanten Adipinsäure eingesetzt werden. Da die Ketoverbindung sowohl für die Nylon-6-Oximierung als auch für die Oxidation zu Adipinsäure verwendet werden kann, war man von jeher bestrebt, Hydrierbedingungen mit möglichst hoher Cyclohexanonausbeute zu finden. Dies gelang schließlich erfolgreich sowohl für Hydrierungen in der Gasphase [6] als auch für die Umsetzung in der Phenolschmelze [7]. Diese Selektiv-Verfahren lösten für den Phenoledukt-Sektor die bis etwa Ende der 50er Jahre industriell gängige zweistufige Synthese aus Perhydrierung zum Cyclohexanol und anschließende Dehydrierung bzw. Oxidation ab [8].

Für die Laborsynthese von Cyclohexanon bedient man sich heute noch gerne der vollständigen Hydrierung der Phenole und anschließender Oxidationen mit Chromreagenzien oder Natriumhypochlorit [9-13].

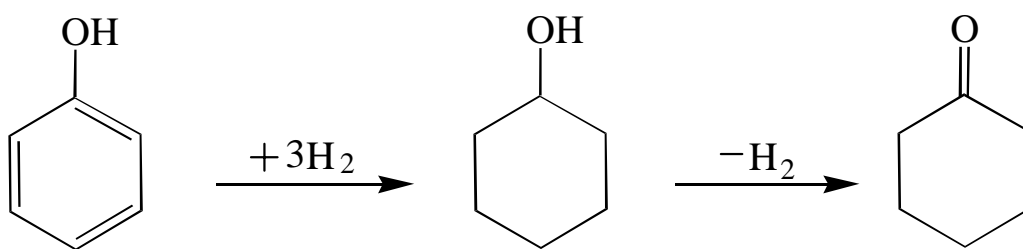


Abb. 1.3: Reaktionsschema der Hydrier-Dehydrier-Route zur Cyclohexanon-Darstellung aus Phenol.

Der Vergleich der in Tabelle 1.1 aufgeführten freien molaren Standard-Bildungsenthalpien $\Delta_f G^\circ$ [7] weist Cyclohexanol als thermodynamisch stabileres Hydrierprodukt aus:

Tab. 1.1: Molare freie Standard-Bildungsenthalpie $\Delta_f G^\circ$ des Phenols und seiner Hydrierprodukte [14].

Substanz	$\Delta_f G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
Phenol	- 32,9
Cyclohexanon	- 90,7
Cyclohexanol	- 117,8

Das gewünschte Hydrierintermediat Cyclohexanon ist thermodynamisch um 27,1 kJ/mol instabiler als das Reaktionsfolgeprodukt Cyclohexanol. Daher sollte der Alkohol das bevorzugt gebildete Hydrierprodukt darstellen.

Das heutzutage wichtigste Verfahren zur Darstellung des KA-Öls basiert nicht mehr auf dem Rohstoff Phenol. Stattdessen wird die Hauptmenge an produziertem KA-Gemisch durch Flüssigphasen-Oxidation von Cyclohexan dargestellt [15]. Dieser Prozeß kam in den 40er Jahren dieses Jahrhunderts auf und verdrängte zusehends die Phenolhydrierungen. Bei dem Partialoxidationsprozeß darf der Umsatz 10-15 % nicht überschreiten. Oberhalb dieser Marke bricht die Selektivität der Reaktion radikal ein und höher oxidierte Produkte werden bevorzugt gebildet. Trotz der hohen Rektifikationskosten ist das Oxidationsverfahren aufgrund der günstigen Edukte das wirtschaftlichste Verfahren zur KA-Öl-Darstellung.

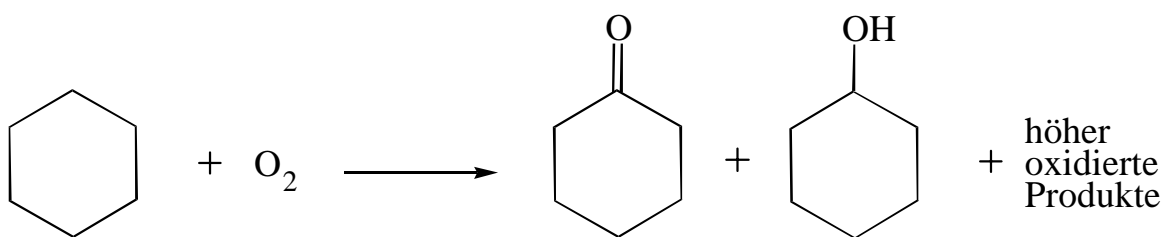


Abb. 1.4: Cyclohexan-Oxidation (formal) [15].

Bei einem neueren dreistufigen Verfahren zur Cyclohexanon-Darstellung wird Benzol mit hoher Selektivität zu Cyclohexen [16] hydriert. Der Hydratisierung zu Cyclohexanol schließt sich in dieser Reaktionssequenz die Dehydrierung zum Cyclohexanon an.

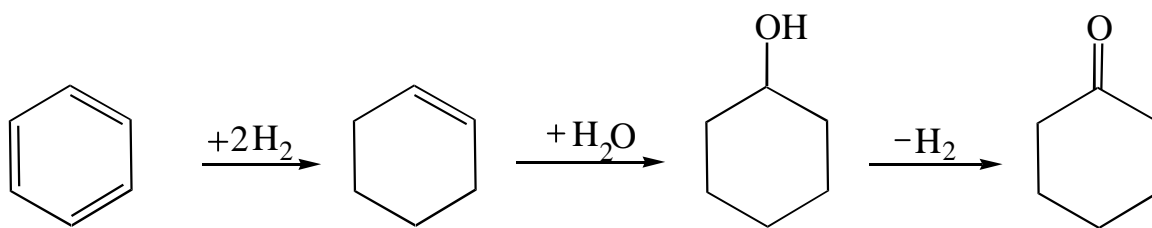


Abb. 1.5: Reaktionsschema zur Cyclohexanondarstellung ausgehend von Benzol.

Über eine weitere Möglichkeit der Cyclohexanondarstellung berichtete Bayer [17] in den 30er Jahren: Die Konproportionierung von Cyclohexanol und Phenol liefert als Produkt Cyclohexanon. Eine auf dieser Umsetzung basierende Verfahrensvariante aus Phenolhydrierung und Dehydrierung des Cyclohexanol-Produktes mit weiterem Phenol als Wasserstoffakzeptor wurde industriell nie in die Praxis umgesetzt. Die Konproportionierung verläuft nämlich unvollständig und liefert günstigstenfalls Gleichgewichtsmischungen.

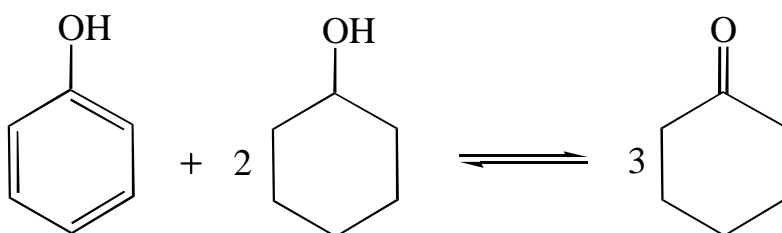


Abb. 1.6: Konproportionierungsreaktion von Phenol und zwei Äquivalenten Cyclohexanol nach Bayer [17] (schematisch).

In 4-Stellung substituierte Cyclohexanone stellen wichtige Zwischenstufen für die Darstellung von Verbindungen mit mesomorphem Phasenverhalten dar. Von der ersten Entdeckung und Beschreibung des flüssigkristallinen Verhaltens bis zur kommerziellen Nutzung solcher Systeme in optischen Anzeigen vergingen knapp hundert Jahre. 1886 konnte Reinitzer erstmals diesen Effekt an verschiedenen Cholesterinestern beobachten [18]. Bis zur Konstruktion der nach ihren Erfindern benannten Schadt-Helferich-Zelle [19] Anfang der 70er Jahre, kamen LC-Verbindungen nicht über den Rang einer Laborkuriosität hinaus.

Kommerziell genutzte Twisted-Nematic-Cell(TNC)-Systeme für Flüssigkristall-Anzeigen basieren, wie es der Name bereits verrät, auf der Nutzung nematischer Phasen ($\nu\eta\mu\alpha$, griech. = Faden). In diesen Phasen orientieren sich die fadenförmigen Moleküle derart, daß ihre starren Längsachsen in einer Vorzugsrichtung parallel zueinander ausgerichtet sind. Es resultiert eine eindimensionale Ordnungsbeziehung innerhalb des Molekülverbands.

Durch geschickte Vorbehandlung der die TN-Zelle begrenzenden Fenster, kann die Längsachse der angrenzenden Molekülschicht parallel zu den Fensterflächen und zusätzlich in einer Vorzugsrichtung ausgerichtet werden. Ordnet man die Fenster in der LC-Zelle derart an, daß deren (auf die angrenzenden nematischen Moleküle wirkenden) Vorzugsorientierungen nicht-parallel zueinander liegen, so ist eine Verdrillung der Molekül-Orientierung längs der Zelle zu beobachten (s. Abb. 1.7, linkes Teilbild). Fällt an einem ersten Polaroid-Filter erzeugtes linear polarisiertes Licht in die Zelle, so folgt dessen Schwingungsebene der Verdrillung der ausgerichteten Molekülschichten und wird in TNC-LCDs um 90° gedreht. Ein zweiter gekreuzt angebrachter Polaroid-Filter kann von solchem Licht passiert werden und das Display erscheint hell.

Bei Anlegen einer Spannung über die Elektrodensegmente der Zelle (auf die Fenster sind elektrisch leitende, transparente Oxide aufgedampft) ändert sich die Molekülorientierung gemäß der Wirkung des elektrischen Feldes. Die Molekül-Längsachsen stehen nun senkrecht auf den Fensterflächen, das linear polarisierte Licht wird nicht mehr geführt und das Display erscheint dunkel.

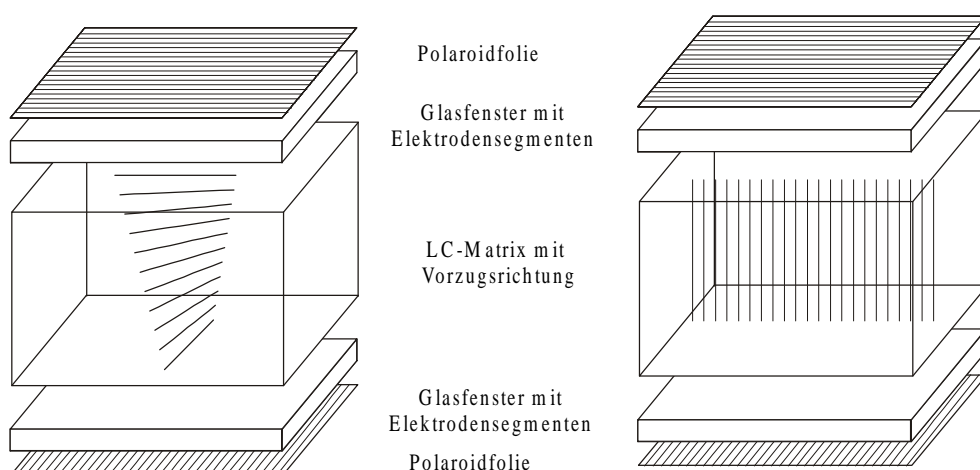


Abb. 1.7: Schematischer Aufbau einer TN-Zelle und Vorzugsorientierung der LC-Matrix für stromlosen Betrieb (links, Display hell) und bei angelegter Spannung (rechts, Display dunkel).

Der Molekülbau flüssigkristalliner Verbindungen läßt sich in drei Strukturgruppen unterteilen:

- 1) Endständige Flügelgruppen, in der Regel unverzweigte Kohlenwasserstoffreste.
- 2) Eine starre lineare Basiseinheit, über welche die endständigen Gruppen verbunden sind.
- 3) Eine polare funktionelle Endgruppe.

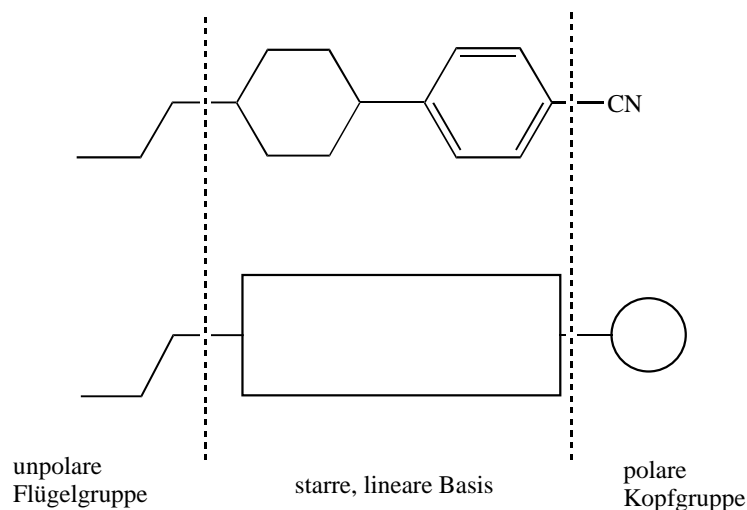


Abb. 1.8: Schematischer Aufbau LCD-relevanter Moleküle am Beispiel eines Benzonitrilderivats.

Eine Verbindung muß wie gezeigt werden konnte keine polare Endgruppe aufweisen, um flüssigkristallines Verhalten zeigen zu können [20]. Jedoch ist das Vorhandensein solcher Kopfgruppen in LCD-Substanzen notwendig, um die Orientierung der Moleküle relativ zu den Zellenfenstern der optischen Anzeige durch Anlegen eines elektrischen Feldes (gemäß deren Polarisierbarkeit) verändern zu können.

Die starre, lineare Basiseinheit besteht in der Regel aus einer Verkettung von Phenyl-, Biphenyl- und/oder Cyclohexylgruppen. Um den stäbchenförmigen Aufbau solcher

Moleküle zu erreichen, muß für jede der beschriebenen Basis-Gruppen ein 1,4- bzw. ein 4,4'-Substitutionsmuster vorliegen. Zudem müssen die Substituenten an den Cyclohexylbaugruppen trans-ständig zueinander angeordnet sein. Bei cisoider Anordnung der Reste resultiert nicht mehr der fadenförmig-lineare Molekülaufbau. Als Konsequenz hieraus läßt sich an diesen Konstitutionsisomeren kein oder nur eingeschränktes flüssigkristallines Phasenverhalten beobachten [21].

Kommerzielle LC-Displays müssen über einen großen Temperaturbereich hinweg stabil arbeiten, d. h. die Differenz zwischen Schmelz- und Klärpunkt der eingesetzten mesomorphen Phase sollte möglichst groß sein. Um diese Anforderung zu erfüllen, kommen Flüssigkristallmischungen zum Einsatz. Diese Mischungen weisen oft sogenannte, zueinander homologe Moleküle auf, die sich nur in der Länge des endständigen n-Alkylrestes unterscheiden. Desweiteren bedient man sich auch der so bezeichneten Derivate: Moleküle mit identischer endständiger Flügelgruppe und Basiseinheit, jedoch unterschiedlichen polaren Kopfgruppen.

4-substituierte Cyclohexanone besitzen große Bedeutung als Stammbaum-Moleküle. Durch C-C-Knüpfungsreaktionen mit verschiedenen Kopfgruppen lassen sich variabel, je nach benötigten Komponenten einer LC-Mischung, die entsprechenden Derivate darstellen.

Aus der Gruppe der unterschiedlichen, oben aufgeführten Cyclohexanon-Produktionsverfahren (vgl. Abb. 1.3-1.6) lassen sich für die Synthese der 4-substituierten Derivate lediglich die von Phenol ausgehenden Darstellungsvarianten nutzen: Zum einen die zweistufige Reaktionsfolge aus Perhydrierung zum Cyclohexanol und nachfolgende Oxidation bzw. Dehydrierung zum Cyclohexanon; oder die einen Reaktionsschritt kürzere selektive Hydrierung des Eduktphenols direkt zur Ketoverbindung.

Bei der Firma Merck KGaA, Darmstadt, weltweit größter Anbieter von Flüssigkristallen und Flüssigkristallmischungen, stellt man Cyclohexanone wie das 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-cyclohexanon ausgehend vom zugehörigen Phenol in einem Zweistufenprozess dar. Nach Hydrierung zum Cyclohexanolen-Isomerengemisch wird dieses mittels Chlorbleichlauge zum cyclischen Keton oxidiert (s. Abb. 1.9).

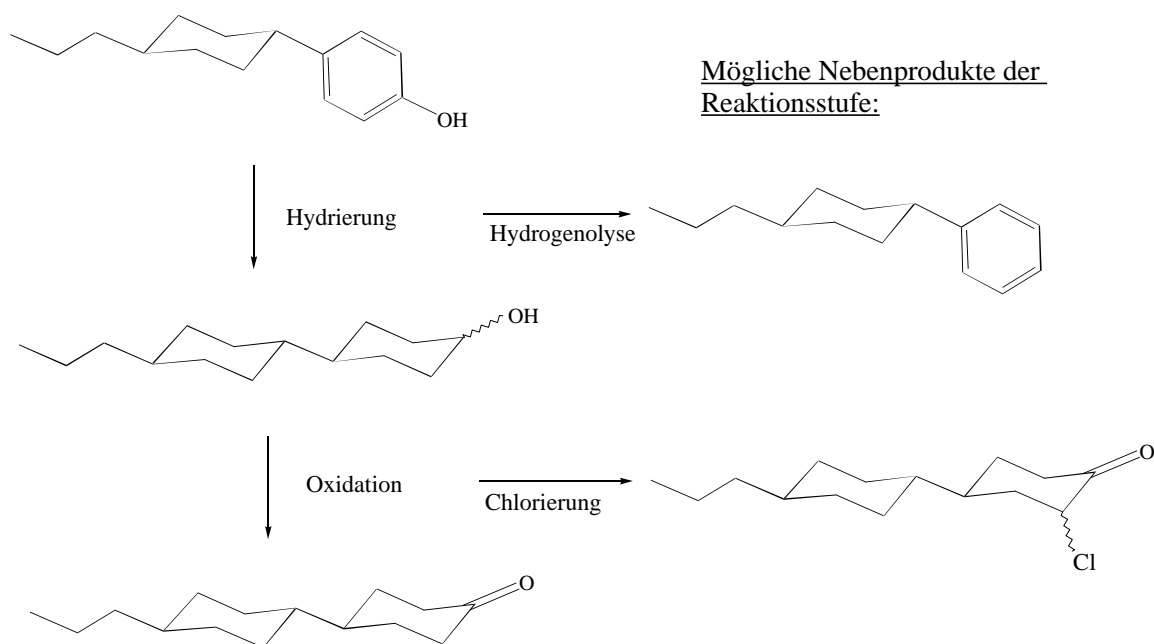


Abb. 1.9: Zweistufen-Prozeß zur Darstellung des Cyclohexanonderivats aus 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol.

Beide Teilschritte weisen Störanfälligkeiten auf: So kann bei der Hydrierreaktion Hydrogenolyse zum unfunktionalisierten Kohlenwasserstoff auftreten. Bei der Chlorbleichlaugen-Oxidation liefern unerwünschte Nebenreaktionen Chlorcyclohexanone. Diese sind nur unter hohem Aufwand aus dem Produkt abzutrennen bzw. mindern bei Belassung im Produkt deutlich die Ausbeuten bei den Folgestufen.

Vor allem aufgrund der Chlorierungsproblematik war das Bestreben, ein selektives, einstufiges Hydrierverfahren zu entwickeln, hoch. Ein zusätzlicher Vorteil eines solchen Prozesses wäre die Einsparung einer Reaktionsstufe gegenüber der Perhydrierungs-Rückoxidations-Route.

1.2 Literatur

Die Literatur zur selektiven Hydrierung von Phenolen zu den zugehörigen Cyclohexanonen unterscheidet nach der Anzahl der an der Reaktion beteiligten Phasen zwei Verfahrensweisen. Führt man die Phenole im Gemisch mit dem Reaktionspartner Wasserstoff gasförmig über den Kontakt, so liegt ein Zweiphasensystem vor. In diesem Fall können die Substrate in jedem beliebigen Verhältnis miteinander gemischt werden. Für ein solches System kommt lediglich eine kontinuierliche Betriebsweise in Betracht.

Wird das Phenol oder ein entsprechendes Derivat dagegen in Form seiner Schmelze oder gelöst in einem Solvens in Kontakt mit dem Katalysator gebracht, so erhöht sich die Anzahl der im Reaktor vorhandenen Phasen auf drei. Hydrierungen im Dreiphasensystem können je nach benötigter Produktionsmenge in einem Batch-, einem Semi-Batch- oder einem kontinuierlich gestalteten Betrieb durchgeführt werden. Eine besondere Bedeutung kommt bei diesen Verfahren gegenüber Zweiphasensystemen die Gestaltung des Wasserstoffeintrags in die flüssige Phase zu, da dieses Gas eine kleine Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln aufweist.

1.2.1 Selektive Gasphasen-Hydrierung von Phenolen

Bereits um die Jahrhundertwende vermuteten die Pioniere auf dem Gebiet der Hydrierung, Sabatier und Senderens [22], daß die Umsetzung von Phenolen zu den Cyclohexanolen potentiell über die Bildung eines Cyclohexanonintermediats verlaufen kann. Zu dieser These kamen sie aufgrund der an Nickelkatalysatoren bei 180 bis 230 °C erhaltenen Produktzusammensetzungen. In diesen ließen sich neben dem entsprechenden Hauptproduktcyclohexanol geringe Mengen des Cyclohexanonderivates sowie des zugrundeliegenden Cyclohexans nachweisen. Eine erste Bestätigung dieser These erbrachten Experimente von Grignard [23]. Diesem gelang es, Cyclohexanon bei Wasserstoffdrücken von 20 bis 25 mbar als Hauptprodukt zu isolieren, solange der Phenolumsatz Werte von 20 % nicht überschreitet.

Anfang der 60er Jahre beschrieben Mitarbeiter der Firma Stamicarbon [24] ein erstes industriell genutztes Gasphasenverfahren zur Cyclohexanondarstellung durch partielle Phenolhydrierung. Dieser Prozeß liefert bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C an einem

Palladium-Aluminiumoxid-Kontakt (0,5 % Pd (g/g)) als bestes Ergebnis 79 % (g/g) Cyclohexanon bei nahezu vollständigem Phenolumsatz sowie 21 % (g/g) Cyclohexanol.

Ausgelöst durch diese Verfahrensanmeldung sowie dem weiter unten behandelten Allied Chemical Corporation-Phenolschmelze-Prozeß [7] setzte eine rege Forschungsaktivität zur partiellen Gasphasenhydrierung von Phenol zu Cyclohexanon ein, was durch die große Zunahme an Literatur und Patentanmeldungen zu diesem Thema seit 1960 belegt ist. Auffallend ist, daß bis in die heutige Zeit wenig Untersuchungen zu Mechanismus und Reaktionskinetik dieser Hydrierung durchgeführt wurden.

Durch ständige Weiterentwicklung und Verbesserung sowohl der genutzten Katalysatorsysteme, die sich ausnahmslos von Palladium als Edelmetallkomponente und Trägermaterialien wie Aluminiumoxid oder silikatischen Materialien wie Zeolithen ableiten, als auch der Prozeßführung gelang es, 30 000 jato-Cyclohexanonanlagen zu errichten. In diesen wird das gewünschte Keton bei nahezu vollständigem Phenolumsatz mit Selektivitäten von 98 % produziert.

In einem Übersichtsartikel von Mitarbeitern des ehemaligen DDR-Betriebs VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, in dem sehr intensiv an der Gasphasenhydrierung von Phenol gearbeitet wurde, heben diese als wichtigsten Punkt bei der Optimierung des Katalysatorsystems die Alkalinität des Trägermaterials hervor [6]. Der Zusatz von 25 % (g/g) Calciumoxid zum Aluminiumoxidträger (bei dessen Herstellung) führt zu einer sprunghaften Steigerung der zu beobachtenden Aktivität, Selektivität und Standfestigkeit des Palladium-Kontaktes. Bei Temperaturen von 170 bis 180 °C liegt für die gewählte Katalysatorbelastung der optimale Betriebspunkt, der gute Selektivitäten bei hohen Reaktionsgeschwindigkeiten liefert. Höhere Temperaturen begünstigen die Bildung von Nebenprodukten wie Cyclohexanol durch Überhydrierung und 2-Cyclohexylcyclohexanon durch Aldol-Kondensation und nachfolgende Hydrierung des Kondensationsproduktes. In diesem Artikel sind auch Angaben zu einem von Pritzkow und Rudloff [25] postulierten Reaktionsmechanismus zu finden, nach dem Phenol oder aber eine vermutete Cyclohexadienon-Oberflächenspezies nach einem Eley-Rideal-Mechanismus von einem Wasserstoffmolekül aus der Gasphase angegriffen wird. Diese Addition des ersten Wasserstoffmoleküls ist den zitierten Forschern zufolge der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt, dem sich die schnelle Anlagerung eines zweiten Moleküls Wasserstoff zum Cyclohexanon anschließt.

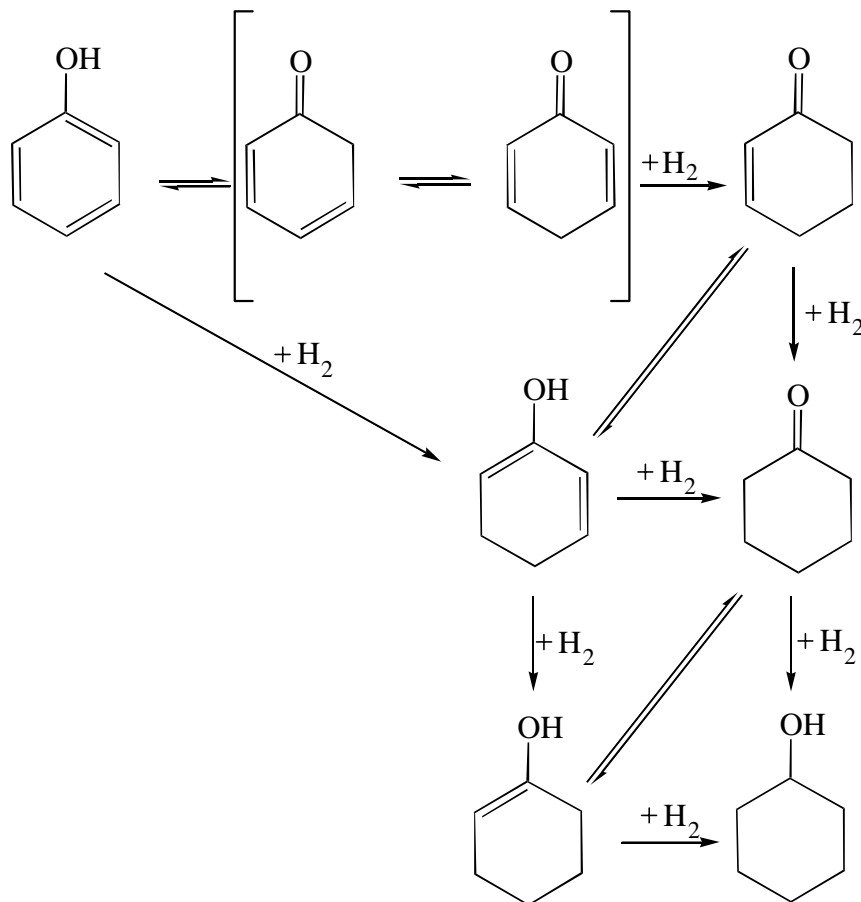


Abb. 1.10: Reaktionspfade bei der Phenolhydrierung nach Pritzkow und Rudloff [25].

Bei einem Wasserstoffpartialdruck von 0,82 bar und einem Phenolpartialdruck von 0,044 bar wirken sich Cyclohexanon- bzw. Cyclohexanolpartialdrucke von 0 bis 0,13 bar nicht auf die Phenolreaktionsgeschwindigkeit aus. Dagegen verlangsamten höhere Phenolgehalte im Reaktorfeed die Umsetzung von Cyclohexanon zu Cyclohexanol.

Die Bildung der Nebenprodukte Cyclohexanol und 2-Cyclohexylcyclohexanon sind das Ergebnis von Folgereaktionen.

2,6-Disubstituierte Phenole lassen sich nach Aussage der Autoren unter den Reaktionsbedingungen nicht hydrieren, was als Hinweis auf die Relevanz der Phenol-Cyclohexadienon-Tautomerie für die Reaktion gewertet wird.

Neuere Untersuchungen von Neri [26] an Palladium-Aluminiumoxid und Palladium-Magnesiumoxid kommen dagegen zu einem anderen postulierten Reaktionsmechanismus. Danach verläuft die Hydrierung einer adsorbierten Phenolspezies zum Cyclohexanon über die Bildung des Cyclohexenols, welches anschließend zum Ketonkörper tautomerisiert.

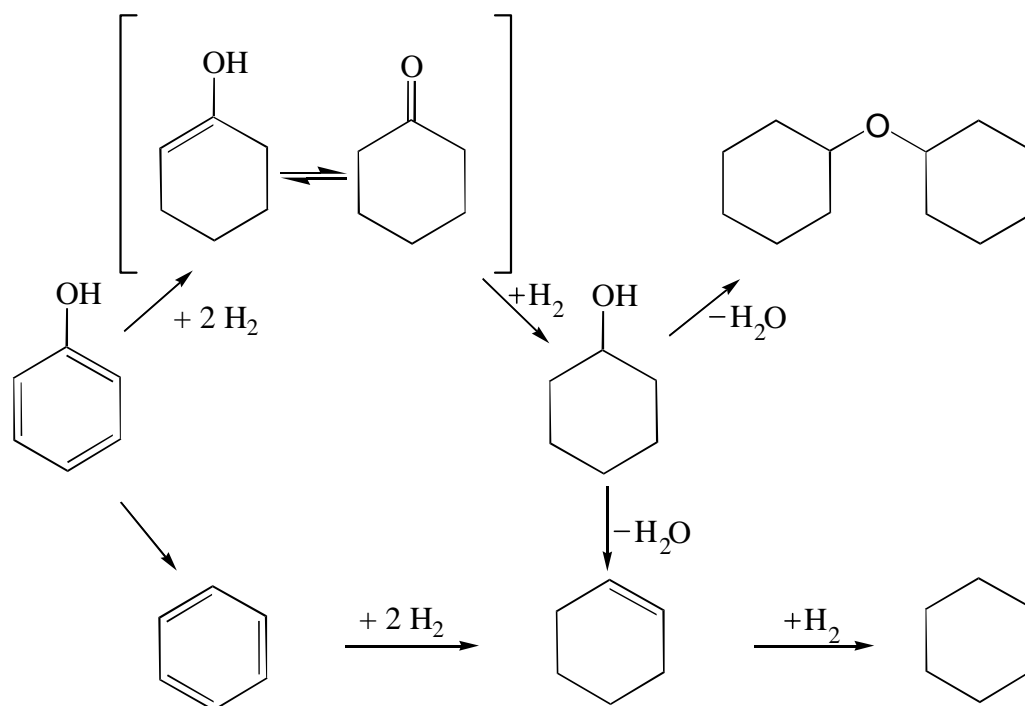


Abb. 1.11: Reaktionspfade der Phenolhydrierung nach Neri et al [26].

Die Bildung kleiner Mengen der Hydrogenolyseprodukte Benzol und Cyclohexan erfolgt an beiden Katalysatoren erst bei hohen Temperaturen. Der Dicyclohexylether wird lediglich bei der Hydrierung an Palladium-Aluminiumoxid als Cyclohexanol-Folgeprodukt, nicht aber bei Verwendung von Magnesiumoxid als Trägermaterial gefunden. Hieraus kann nach Neri auf die Bedeutung der sauren Zentren für diese Reaktion geschlossen werden.

Die Reaktionsgeschwindigkeit weist abhängig von der Temperatur ein Maximum auf. Sowohl für Pd-Magnesiumoxid als auch für Pd-Aluminiumoxid konnte gezeigt werden, daß dieses Verhalten auf die mit steigender Temperatur abnehmende Reaktanten-Belegung der Katalysatoroberflächen zurückzuführen ist.

Die Addition von Alkali- und Erdalkalipromotoren zu Aluminiumoxidkatalysatoren erhöht auch in dieser Studie deren Aktivität, Selektivität und Standfestigkeit. Dry [27] diskutiert diesen Promotereinfluß auf der Basis eines elektronischen Effekts. Danach tendiert das Alkali- oder Erdalkalimetall als Folge seiner Elektronendonorfunktion dazu, dem edleren Palladium ein Elektron zur Verfügung zu stellen. Andere Autoren [28,29] führen die Wirkung des Promoters auf eine Modifikation der Aluminiumoxid-Oberfläche zurück. Demnach bleiben die Edelmetallkristallite durch den Promoterzuschlag unbeeinflusst in ihrem Beitrag zur Gesamtkatalysatorleistung. Vielmehr verändert sich das Adsorptionsverhalten des Phenols am Trägermaterial.

Daß die Funktion des Trägers nicht nur darin liegt, eine hohe Palladiumdispersion zu erzielen, zeigt der Vergleich der Hydrierergebnisse an Palladium-Magnesiumoxid. An diesem Kontakt werden für identische Reaktionsbedingungen und Umsätze höhere Selektivitäten als an nicht-modifiziertem Palladium-Aluminiumoxid gefunden. Neri [26] äußert die Vermutung, daß je nach Acidität/Basizität des eingesetzten Trägers Phenol in Form zweier unterschiedlicher Oberflächenspezies vorliegen kann. Diese können in unterschiedlichem Maße zu Cyclohexanon und Cyclohexanol reagieren.

Zurück geht dieses Konzept auf Taylor und Lundlum [30], die für γ -Aluminiumoxid folgende Adsorptionsform annehmen: Das Phenolsauerstoffatom bindet einem Anker gleich das Molekül (Phenolat-Form) in der Weise an die Oberfläche, daß der Pi-Perimeter coplanar zu dieser orientiert ist (Adsorptionsmodus A). Zustande kommt diese Orientierung durch die Wechselwirkung des Benzolkerns mit den sauren Zentren des Aluminiumoxids.

Tanabe [31] beschreibt für Magnesiumoxid das Vorliegen eines anderen Adsorptionstyps B, der sich vom A-Typ durch eine nicht-coplanare Anordnung des Aromatenrestes unterscheidet.

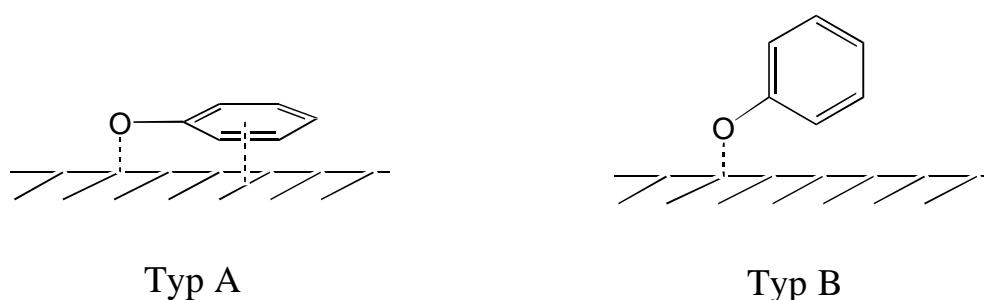


Abb. 1.12: Unterschiedliche Oberflächen-Adsorptionstypen des Phenols (schematisch).

Neri [26] nimmt an, daß Typ A eine hohe Tendenz aufweist, bei der Umsetzung mit Wasserstoff Cyclohexanol zu bilden; Typ B dagegen reagiert mit hoher Selektivität zu Cyclohexanon. Ein Hinweis auf die Richtigkeit dieser These ist die selektivitätssteigernde Wirkung der Promotoren auf Aluminiumoxid-geträgerte Palladiumkatalysatoren.

Nach dem Adsorptionstyp-Modell wird das Verhältnis der beiden vorliegenden Adsorptionstypen durch Vernichtung saurer Zentren des Trägers in Richtung des B-Typs verschoben.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt an Palladium-Magnesiumoxid ist nach Analyse der Reaktionskinetik die Oberflächenreaktion von Phenol mit Wasserstoff. Die negative Reaktionsordnung bezüglich Phenol von -1 am Magnesiumoxidkontakt gegenüber der an Aluminiumoxid gefundenen von 1 wird auf die starke Adsorption des Phenols am basischen Träger zurückgeführt. In Einklang hiermit stehen TPD-Untersuchungen von Xu et al. [32], die eine höhere Phenol-Desorptionstemperatur an Magnesiumoxid als an Aluminiumoxid ermittelten.

Die Wasserstoff-Reaktionsordnungen für die Hydrierung des Phenols betragen 2 (Aluminiumoxidträger) bzw. 1,3 (Magnesiumoxid) [26].

Nach Neri [26] findet die eigentliche Reaktion zwischen Phenol und Wasserstoff nicht auf den Palladium-Kristalliten, sondern vielmehr auf dem Katalysatorsupport, auf dem die Phenoladsorptionskomplexe primär zu liegen kommen, statt. Die Aufgabe des Palladiums liegt in der Aktivierung des Wasserstoffs durch Bildung reaktionsfähiger Wasserstoffatome durch homolytische Dissoziation, die als Folge eines Spill-over-Effekts auf dem Katalysatorträger mit dem Substrat Phenol reagieren.

1.2.2 Selektive Phenolhydrierungen in der Schmelze

1958 meldeten Mitarbeiter der Allied Chemical Corporation ein erstes industrietaugliches Verfahren zur selektiven Hydrierung von Phenol zu Cyclohexanon zum Patent [7] an. Dieses erlaubt es, eine Phenolschmelze bei Temperaturen von 130 bis 140 °C und Wasserstoffdrücken von bis zu 20 bar an einem Palladium-Aktivkohle-Katalysator in hohen Ausbeuten zum Keton umzusetzen. Ein typisches Hydrierprodukt setzt sich bei nahezu quantitativem Eduktumsatz aus 95 % Cyclohexanon und 4 % Cyclohexanol zusammen. Das restliche Prozent weist neben unverbrauchtem Phenol sogenannte Hochsieder auf, die durch Reaktion der Hydrierprodukte miteinander entstehen können.

Eine weitere Verbesserung fand dieser Prozeß durch die Entdeckung, daß eine Natriumdotierung der Palladiumkohle sowie der Zusatz eines Natriumsalzes wie Natriumcarbonat zur Phenolschmelze eine Verkürzung der benötigten Hydrierdauer ermöglichen [33,34]. Diese beiden Patente bildeten die Grundlage für einen kontinuierlich, in einer Rührkesselskaskade betriebenen, Hydrierprozeß. Der eingesetzte Pulverkatalysator wird mit der Schmelze durch die Apparatur geführt und vor Aufarbeitung der Produktmischung

abgeschleudert. Ein mehrmaliges Einsetzen der Palladium-Kohle ist möglich, so daß die Katalysatorkosten für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens lediglich von untergeordneter Bedeutung sind. Später wurde diese Darstellungsmethode auf die Synthese 2-substituierter Cyclohexanone aus den zugehörigen Phenolderivaten ausgeweitet [35].

Zwicky und Gut [36] konnten ihre Ergebnisse auf der Basis eines Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus diskutieren. Diese Autoren kommen zu der Feststellung, daß die bis zu hohen Phenol(Kresol)-Umsätzen ausschließliche Bildung des Cyclohexanons auf das Vorliegen eines reinen Folgemechanismus zurückzuführen ist. Desweiteren liegt eine konkurrierende Adsorption von Edukt und Hydrierintermediat vor. Mit zunehmendem Verbrauch an Phenol kann das Cyclohexanon, das wesentlich schlechter als die aromatische Mutterverbindung um die katalytisch aktiven Zentren konkurrieren kann, besser am Katalysator adsorbieren und die Weiterreaktion zu Cyclohexanol eingehen.

Einen anderen Reaktionsverlauf nehmen Nishimura und Higashijima [37] aufgrund der an einer Batch-Apparatur erhaltenen Konzentrations-Zeit-Verläufe für Phenol und die Kresolisomeren an. Diese Autoren stellen einen Reaktionsmechanismus zur Diskussion, bei dem die Cyclohexanole nicht nur in einer reinen Folgereaktion aus dem Cyclohexanonderivat entstehen. Vielmehr werden die ermittelten Konzentrations-Zeit-Kurven dahingehend interpretiert, daß der gesättigte Alkohol parallel zur Bildung aus dem Cyclohexanon auch direkt aus dem Phenol als Hydrierprodukt entstehen kann. Der Anteil der Direkthydrierung des Phenols zu dem alkoholischen Produkt ist eine Funktion solcher Reaktionsvariablen wie Basizität der Palladium-Kohle und des Wasserstoffpartialdrucks.

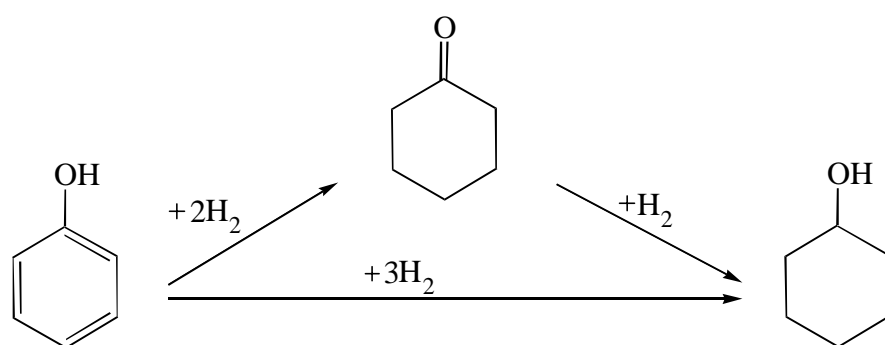


Abb. 1.13: Reaktionsnetzwerk der Phenolhydrierung nach Nishimura [37].

Mit zunehmendem Wasserstoffdruck nimmt die Wichtigkeit der Direkthydrierung zum Cyclohexanol zu und dementsprechend die Selektivität der Reaktion als Funktion des Umsatzes ab.

Es zeigt sich, daß die Phenolverbrauchsgeschwindigkeiten über bestimmten Palladiumkatalysatoren kaum mit dem Wasserstoffdruck zunehmen, während das Cyclohexanon schneller hydriert wird. Dieser Sachverhalt wird darauf zurückgeführt, daß sich die aktiven Wasserstoffspezies der Phenol-Hydrierung von denen der Ketonhydrierung unterscheiden. Der höchste bei der Vielzahl durchgeführter Hydrierexperimente erhaltene Cyclohexanongehalt liegt bei 88,4 % bei 1,5 bar Wasserstoffdruck an einer Salzsäuregewaschenen Palladium-Kohle für einen p-Kresol-Umsatz von etwa 98 %. Die hohen Selektivitäten zu Cyclohexanonen an Palladium setzt nach Nishimura [37] die regioselektive Addition des Wasserstoffs an die Phenoladsorptions-Spezies voraus. Dabei erfolgt die stufenweise Anlagerung des Wasserstoffs in der Art, daß die gebildeten Hydrierintermediate das höchstmögliche Maß an Resonanzenergie aufweisen.

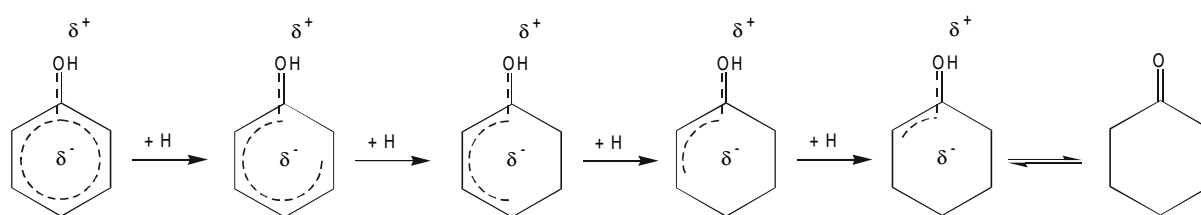


Abb. 1.14: Regioselektive Wasserstoffaddition an Phenol nach Nishimura [37].

Vor allem an basisch eingestellten Palladium-Kohlen dürfte nach Ansicht der Autoren der Resonanzenergie-Effekt eine größere Rolle spielen, da an diesen Katalysatoren eine Phenoxid-Spezies in höherem Maße als an neutralen oder acidifizierten Kontakten auftreten dürfte.

1.2.3 Selektive Hydrierung von Phenolen unter Einsatz von Solventien

Auch zur Hydrierung von Phenolen zu Cyclohexanonen unter Verwendung eines Lösungsmittels existiert wenig Literatur, die sich mit der Kinetik der Teilreaktionen des Reaktionsnetzwerkes beschäftigt [38]. Katalysatoren auf Palladiumbasis liefern die höchsten

Cyclohexanonselektivitäten. Neben der Wahl des Edelmetalls ist die sorgfältige Wahl der Reaktionsbedingungen und die Zugabe von Additiven von nicht minderer Bedeutung.

In einem weiteren Artikel von Higashijima und Nishimura [38] wird über Untersuchungen zum Lösungsmiteleinfluß auf die Selektivität der Phenol- bzw. Kresolhydrierung zu den zugehörigen Cyclohexanonderivaten berichtet. Während die Hydrierung des p-Kresols bei 120 °C und 50 bar Wasserstoffdruck in unpolaren Lösungsmitteln wie Cyclohexan (76,6 %) oder Decalin (66,8 %) relativ hohe maximale 4-Methylcyclohexanon-Gehalte aufwies, variieren die in alkoholischen Solventien wie 2-Propanol, 1- und 2-Butanol u. a. erhaltenen Werte zwischen 11 und 30 %. Diese deutlich reduzierten Ketonselektivitäten in alkoholischen Lösungsmitteln können nach Ansicht der Autoren auf die Schwächung einer zu hohen Cyclohexanonselektivitäten führenden Phenoxid-Adsorptionsspezies durch Solvatationseffekte zurückgeführt werden. Unabhängig von verwendeter Katalysator-Kohle und Art des Lösungsmittels nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit in der Phenol-Kresol-Reihe mit abnehmendem pKs-Wert zu.

1.3 Aufgabenstellung

Viele in der Literatur beschriebene Verfahren zur selektiven Hydrierung von Phenol bzw. Phenolderivaten zu den entsprechenden Cyclohexanonen sind mit dem Selektivitäts-Umsatz-Problem behaftet; hohe Selektivitäten sind nur bei kleinen Umsätzen zu erzielen. Eine Ausnahme bilden die lösungsmittelfrei durchgeführten Hydrierungen, für die sehr hohe Selektivitäten auch für große Umsätze beschrieben werden. Jedoch sind diese Verfahren, nämlich die Gasphasenhydrierungen an verschieden hergestellten und modifizierten Kontakten und die Hydrierung der Phenolschmelzen, auf den Einsatz von Eduktphenolen mit niedrigen Schmelz- bzw. Siedepunkten beschränkt.

Für Phenolderivate, die als Edukte für flüssigkristalline Produkte eingesetzt werden, wie den 4-(trans-4'-n-Alkylcyclohexyl)-phenolen, die wesentlich höhere Schmelz- und Siedepunkte aufweisen, kommt lediglich ein Hydrierverfahren in Frage, bei dem das Substrat gelöst in einem Solvens der Reaktion zugeführt wird.

Ein erstes Ziel dieser Arbeit war es nun, am Beispiel des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenols, in batchweise betriebenen Ansätzen den Einfluß der Reaktionsparameter Katalysatortyp, Lösungsmittel, Wasserstoffdruck und Temperatur auf die Selektivität der Reaktion zu untersuchen und eine Ersoptimierung durchzuführen.

Als primäres Kriterium für diese Optimierung sollte die Selektivität als Funktion des Umsatzes dienen. Denn zum einen übersteigen die reinen Herstellkosten des betreffenden Phenolderivats die des unsubstituierten Phenols bei weitem. Zum anderen ist eine einfache Abtrennung der durch Überhydrierung gebildeten Cyclohexanolisomeren durch ein klassisches thermisches Trennverfahren wie Destillation, Rektifikation, Extraktion oder Kristallisation nicht oder nur unter extremen Bedingungen unter Inkaufnahme von hohen Ausbeuteeinbußen möglich. Erst als Zweitkriterium sollte die Hydrieraktivität potentieller Katalysatoren berücksichtigt werden.

Ein zweites Ziel war es, basierend auf den Ergebnissen der Batch-Versuchsreihen, die Kinetik der Teilreaktionen in einem bezüglich Konzentration und Temperatur gradientenfreien Reaktorsystem zu vermessen. Mit Hilfe der kinetischen Daten sollte eine Modellierung und Interpretation des Reaktionsnetzwerks der Phenolhydrierung durchgeführt werden. Für solche Messungen bietet sich vor allem ein kontinuierlicher Betrieb des entsprechenden Versuchsreaktors an. Zum einen ist es hiermit möglich, die Reaktionsgeschwindigkeit der Teilreaktionen als Funktion verschiedener Parameter unabhängig voneinander zu untersuchen.

Zudem lässt sich anhand einer solchen Apparatur bei hinreichend großem Verlust der Hydrieraktivität pro Zeiteinheit das Vorliegen einer Desaktivierungskinetik nachweisen. Dem Nachlassen der Katalysatoraktivität kann dann gegebenenfalls durch nochmalige Aufreinigung des Eduktes, veränderter Reaktionsführung oder einer Modifizierung des Katalysators entgegengewirkt werden.

Ein weiteres Ziel war es, eine Aufarbeitungsmethode auszuarbeiten, die es erlaubt vor allem die durch Überhydrierung gebildeten Cyclohexanole abzutrennen. Diese sind im Gegensatz zu dem basisch extrahierbaren Eduktphenol nur schwer vom Cyclohexanonderivat abzutrennen.

2. Experimenteller Teil

2.1 Beschreibung und Charakterisierung der eingesetzten Katalysatoren

Bei den in dieser Arbeit eingesetzten Katalysatoren handelt es sich durchweg um Edelmetall-Kontakte mit Palladium, Rhodium oder Platin. Das jeweilige Metall ist zu 5 Massenprozent auf einer Aktivkohle in Form kleiner Kristallite vorhanden. Für Palladium wurden zusätzlich eine Aluminiumoxid- und eine Silicagel-geträgerte Variante untersucht. Die spezifische Oberfläche der beiden letztgenannten Suspensionskatalysatoren beträgt $450 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Der Siliciumdioxid-Träger wurde folgendermaßen mit Palladium belegt: Durch Rühren mit einer wäßrigen Tetrachlorpalladiumsäure-Lösung über Nacht und anschließende Behandlung mit Wasserstoff wird das Edelmetall (5 % (g/g)) auf dem Siliciumoxid niedergeschlagen. Man filtriert den resultierenden Katalysator von der salzsauren Lösung ab und wäscht mit Wasser bis zu pH-Neutralität in der Waschlösung nach.

Eine große Motivation für den Einsatz des Siliciumdioxid-Trägers bestand darin, daß dieses Material mit verschiedenen, einheitlichen Porengrößen-Bereichen hergestellt werden kann. Die Verwendung der Palladium-SiO₂-Katalysatoren ermöglicht somit prinzipiell die Möglichkeit, den Einfluß der Porendimensionen auf Aktivität und Selektivität der Reaktion zu untersuchen. Die Korngrößen des hier eingesetzten Silicagels betragen 40 bis 63 μm , das Porenvolumen $0,75 \text{ mL g}^{-1}$.

Für alle in dieser Arbeit verwendeten Aktivkohle-Katalysatoren ist die zugrundeliegende Trägerkohle identisch. Wie auch für den Aluminiumoxid- und Siliciumdioxid-Katalysator ist das entsprechende Edelmetall mit 5 % (g/g) aufgebracht. Aktivkohleträger für Edelmetall-Suspensionskatalysatoren weisen üblicherweise Partikeldurchmesser von etwa 1 bis 100 μm auf.

Laut Zertifikat des Herstellers liegt für die Aktivkohle-Katalysatoren folgende Korngrößenverteilung vor:

Tab. 2.1: Korngrößenverteilung der verwendeten Edelmetall-auf-Aktivkohle Katalysatoren.

Korngröße / μm	Massenanteil / Massen-%
0-8	15
8-16	20
16-32	29
32-64	25
64-128	9
> 128	2

Die in dieser Arbeit verwendete Palladium-Kohle ist vom Hersteller für keinen speziellen Substrat-Typ entwickelt worden und kann daher als Allround-Kohle für die meisten zu hydrierenden ungesättigten Gruppen eingesetzt werden. Auf die Aktivkohle-Kontakte wurden verschiedene Natrium-Salze aufgezogen, um deren Einfluß auf den Verlauf der Phenolderivat-Hydrierung zu studieren. Das Aufbringen der Salze wurde stets identisch durchgeführt: Eine Suspension der Palladium-Kohle wurde über Nacht in der wäßrigen Salzlösung gerührt. Nach Abziehen eines Großteils des Wassers am Rotationsverdampfer resultieren Katalysator-Pasten mit 30 bis 40 % (g/g) Restfeuchte. Das Restwasser wird an einer Infrarot-Trockenwaage bei 110 °C entfernt (Trocknung bis Massenkonstanz). Es war zu untersuchen, ob die Belegung der Palladium-Kohle mit einem Salz wie Natriumcarbonat die spezifische Oberfläche oder die Porengrößenverteilung des Katalysators verändert. Abbildung 2.1 zeigt die BET-Adsorptionsisotherme der unmodifizierten Palladium-Kohle. Aus der Desorptionsisotherme kann zudem die Porenradien-Verteilung beider Katalysatoren ermittelt werden. Durch das Aufziehen von 10 % (g/g) Natriumcarbonat kommt es nach Auswertung der BET-Isothermen zu keiner Änderung der spezifischen Oberfläche oder der Porenradien-Verteilung an der Palladium-Kohle.

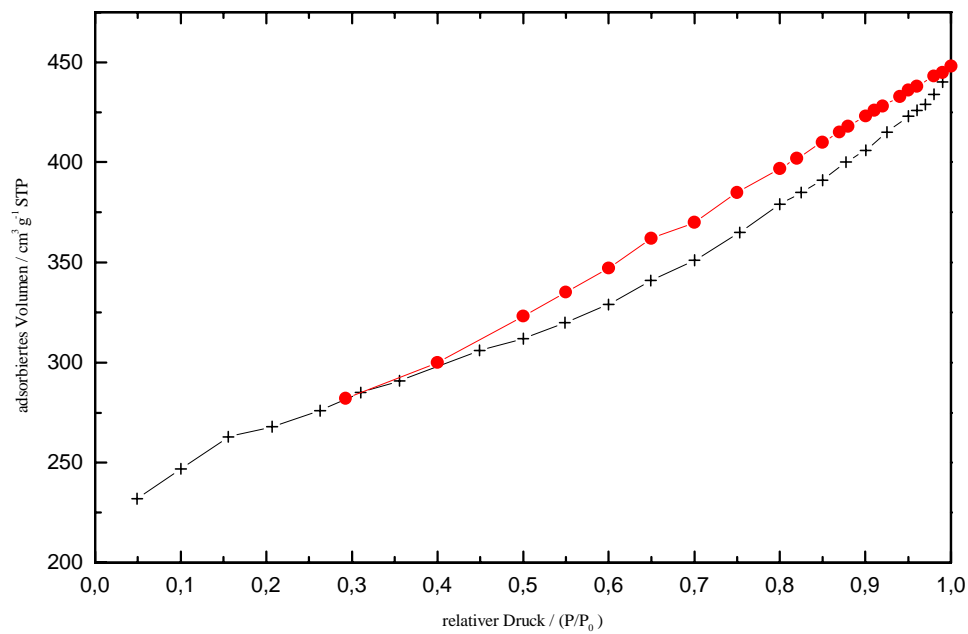


Abb. 2.1: BET-Isotherme der unmodifizierten Palladium-Kohle.

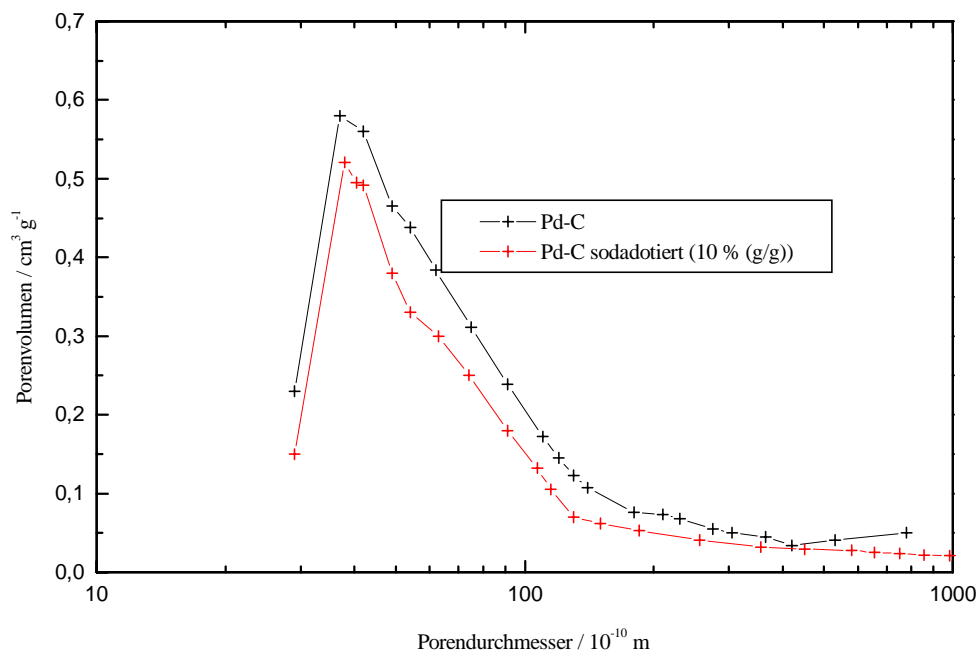


Abb. 2.2: Porendurchmesserverteilung für unmodifizierte und sodabelegte Palladium-Kohle.

Für die unmodifizierte Palladium-Kohle ergibt die BET-Messung eine spezifische Oberfläche von $845 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, für die Natriumcarbonat-belegte einen Wert von $760 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Rechnet man für

die modifizierte Palladium-Kohle den Massenanteil des Natriumcarbonats heraus, so resultiert ebenfalls ein Wert von $845 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für diesen Kontakt. Es ist daher festzuhalten, daß die spezifische Oberfläche der Palladium-Kohle durch das Aufziehen von 10 % (g/g) Natriumcarbonat nicht verändert wird. Berücksichtigt man diesen Faktor auch für die Verteilung der Porendurchmesser (Abb. 2.2), so kann festgestellt werden, daß mit der Soda-Modifizierung auch keine signifikante Veränderung der Porendimensionen einhergeht. Sowohl für die unmodifizierte als auch für die mit 10 % (g/g) Natriumcarbonat belegte Palladium-Kohle beträgt der mittlere Porendurchmesser etwa 0,32 nm.

2.2 Analytik der Hydrierprodukte

Für die Analytik sämtlicher in dieser Arbeit behandelter Phenolderivate und deren Hydrierprodukte eignet sich die gaschromatographische Trennung der Analyten. Die nachfolgende Detektion erfolgt an einem Flammenionisationsdetektor.

Die bei Reaktionstemperatur entnommenen Proben zeigen bei niedrigen Umsätzen in Lösungsmitteln wie Toluol, Anisol oder o-Xylol ein Auskristallisieren des Eduktphenoles. Deshalb muß solchen Proben Tetrahydrofuran zugesetzt werden, um die Ermittlung der richtigen Produktzusammensetzung durch die off-line-Analytik zu gewährleisten.

Wenn keine Referenzsubstanzen vorhanden waren, wurde die Struktur der unbekannten Verbindungen im Gaschromatogramm durch GC-MS aufgeklärt. Generell zeigte sich an der verwendeten GC-Kapillarsäule für gleiche Reste aufweisende Molekülspezies folgende Retentionsfolge:

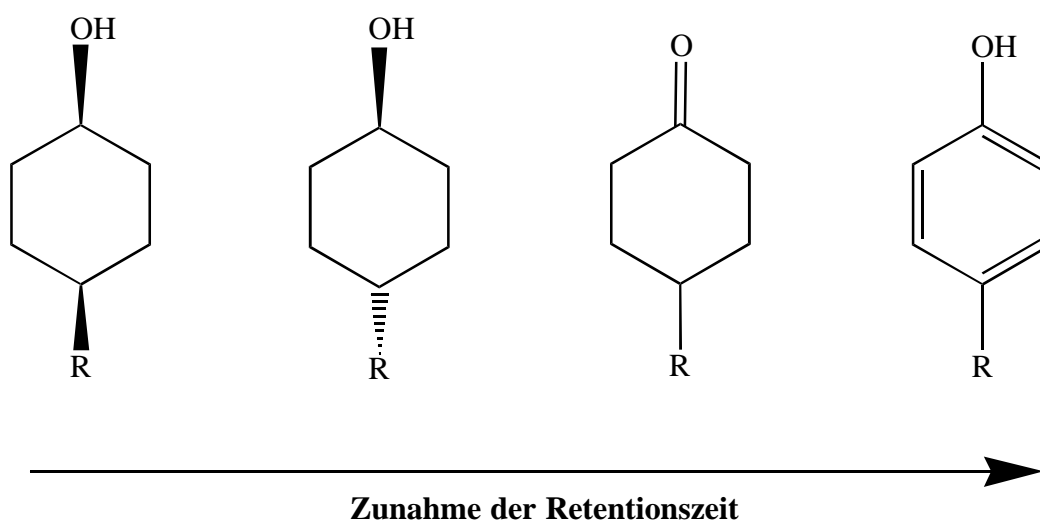


Abb. 2.3: Retentionsfolge identischer Reste aufweisender Phenolhydrierprodukte und des Phenols.

Abbildung 2.4 zeigt beispielhaft ein Gaschromatogramm für das 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol und dessen Hydrierprodukte.

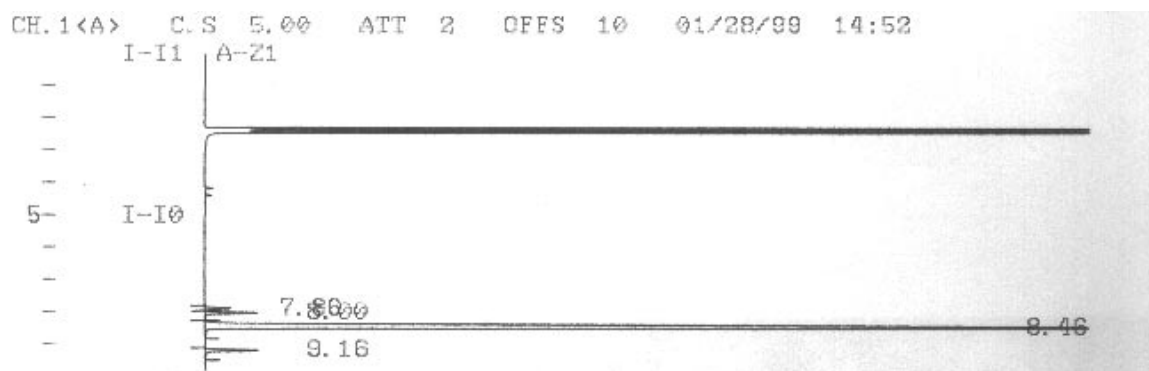


Abb. 2.4: Gaschromatogramm des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol (Retentionszeit 9,16 min) und seiner Hydrierprodukte (Cyclohexanonderivat: 8,46 min; Cyclohexanole: 7,86 min (cis) und 8,00 min (trans)). Bedingungen wie in Tabelle 2.2.

Nähere Informationen zur Analytik sind der Tabelle 2.2 zu entnehmen.

Tab. 2.2: Daten zur Analytik.

Gaschromatograph	Varian 3700
Probenaufgabe	manuell Split-Verhältnis 1:50 Injektor-Temperatur 280 °C
Probenvolumen	1 µL
Detektor	Flammenionisations-Detektor(FID) FID-Temperatur 280 °C
Säulenhersteller und Typ	Chrompack CP-Sil 8 CB Innendurchmesser 320 µm Schichtdicke 0,12 µm Länge 25 m
Temperatur-Programm	150-200 °C . 10 °C min ⁻¹
Integrator	Merck-Hitachi D-7500

2.3 Aufbau der satzweise betriebenen Hydrier-Apparatur

Sämtliche Hydrierversuche wurden an einem 300 mL-Autoklav der Firma Premex, Lengnau/CH durchgeführt. Abbildung 2.5 zeigt den schematischen Aufbau der batchweise betriebenen Apparatur.

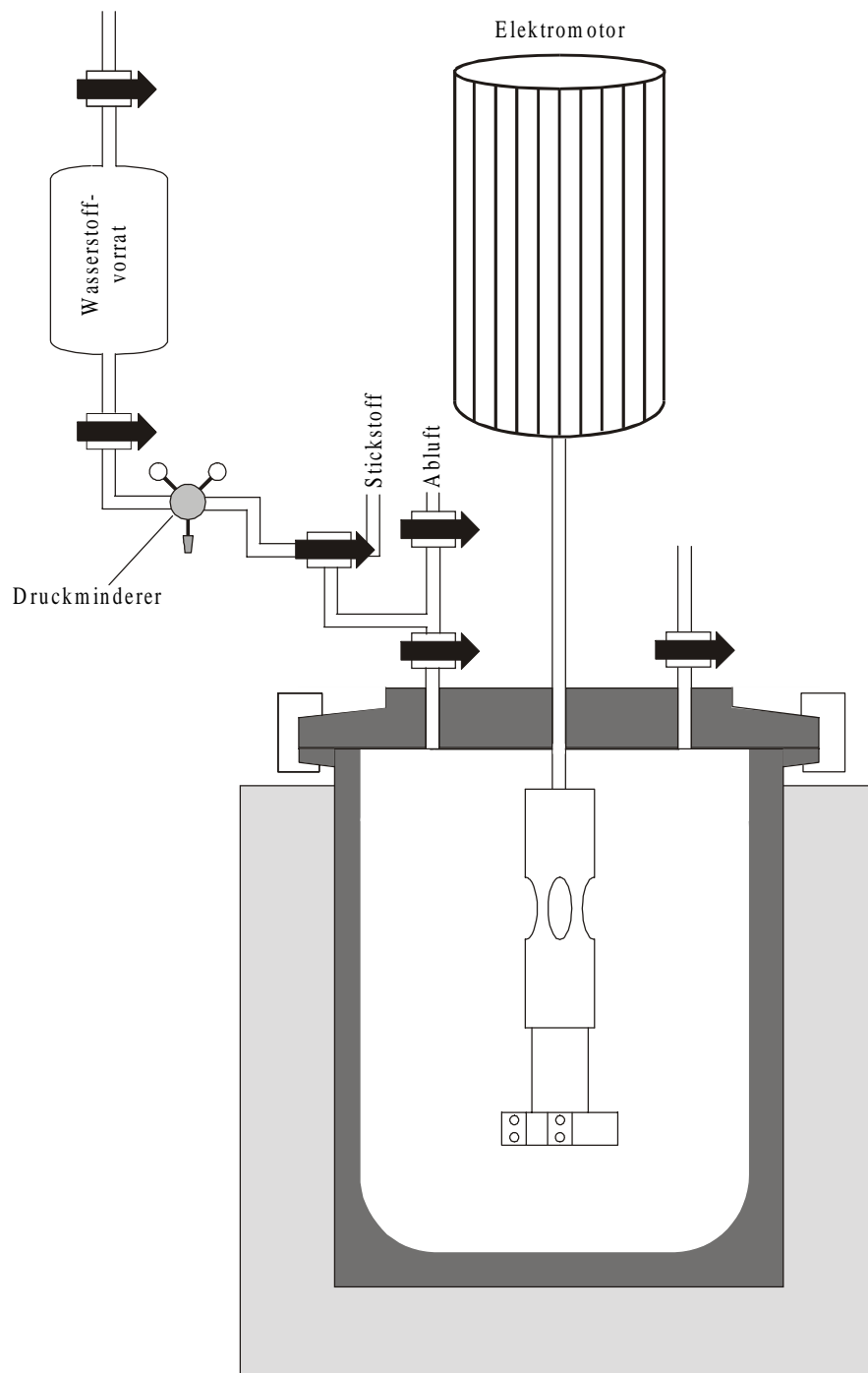


Abb. 2.5: Schematischer Aufbau der batchweise betriebenen Apparatur.

Die Regelung der Reaktor-Innentemperatur und der Rührgeschwindigkeit erfolgt über eine ebenfalls von der Firma Premex hergestellte Regeleinheit. Der Bediener der Apparatur kann auf fest vorgegebene, in der Regelung abgespeicherte Regelparametersätze zurückgreifen, die nach Erfahrung des Herstellers optimal sind. Beansprucht der PID-geregelte Aufheizvorgang zu viel Zeit oder ist ein starkes Überspringen der Innentemperatur zu beobachten, so kann der nächst höhere oder niedrigere, fest einprogrammierte Regelparametersatz gewählt werden, ohne eine umständliche und zeitaufwendige Abstimmung der Einzelparameter vornehmen zu müssen.

Als Rührorgan kommt ein Begasungsrührer zum Einsatz. Dieser Rührertyp bewerkstelligt hohe Gas-Hold-Ups und somit einen sehr guten Eintrag des Reaktionsgases in die Flüssigphase. Das Funktionsprinzip dieses Hohlschaft-Rührertyps beruht auf der Ausbildung eines Unterdrucks über den schnell rotierenden Rührflügeln. Angesaugt durch den Unterdruck strömt das Reaktionsgas aus der Gasphase durch die Bohrung im Rührer zu den Austrittslöchern an den Rührflügelenden und wird bei hohen Rührgeschwindigkeiten in die Flüssigphase hineinkatapultiert. Da dieser Rührertyp bei hohen Drehzahlen zur Trombenbildung neigt, wurde ein Strömungsbrecher eingesetzt.

Der Wasserstoff wird in einer Druckvorrats-Flasche vorgelegt und mittels Druckminderventilen auf den gewünschten Betriebsdruck im Reaktor reduziert. Über ein an der Vorratsflasche angebrachtes Manometer kann das Einsetzen und Fortschreiten der Reaktion über den Wasserstoffdruck verfolgt werden.

2.4 Ermittlung der günstigen Reaktionsparameter im Batch-Modus

Die Selektivität und die Geschwindigkeit einer heterogen katalysierten Flüssigphasen-Hydrierung kann von verschiedenen Variablen abhängen. Neben der Formulierung des Katalysators ist im Regelfall die Reaktionsführung zu optimieren. Abbildung 2.6 führt die wesentlichen reaktionstechnischen Einflußgrößen bei der Verfahrensentwicklung einer Flüssigphasen-Hydrierung auf:

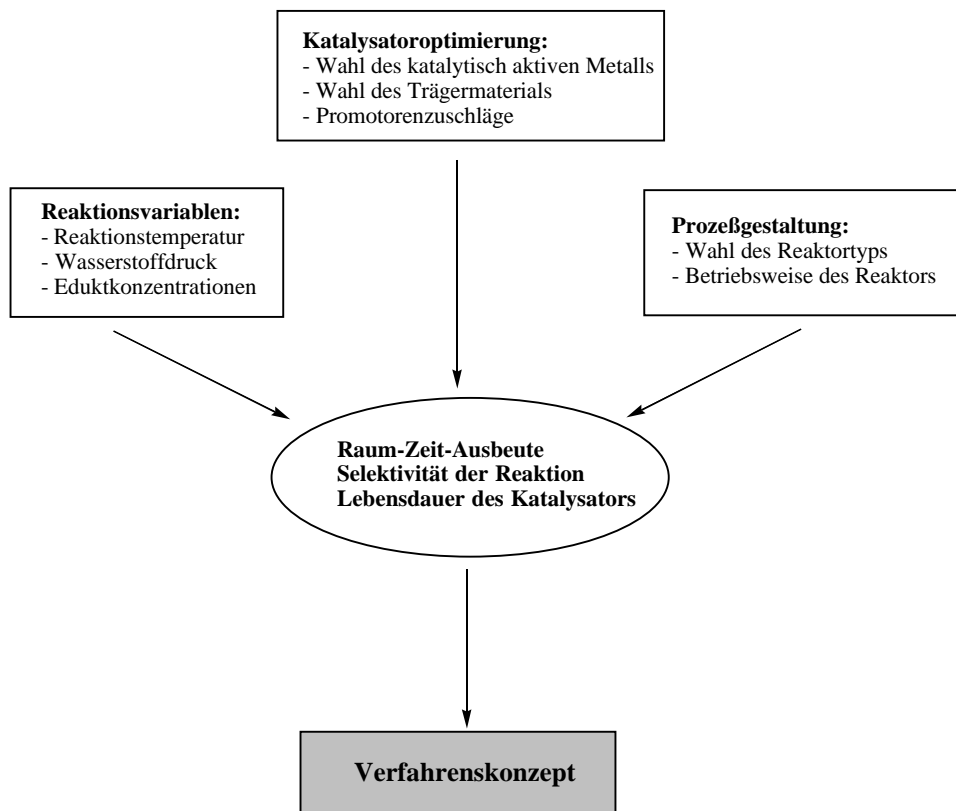


Abb. 2.6: Parameter der Optimierung einer Flüssigphasen-Hydrierung.

Nachfolgend werden die diskontinuierlich durchgeführten Versuche zur Optimierung der Hydrierung des 4-(trans-4'-n-Propylcyclohexyl)-phenols und die an diesem System erhaltenen Ergebnisse behandelt.

2.4.1 Vergleich verschiedener Edelmetall-Aktivkohle-Katalysatoren

In einer ersten Versuchsreihe an kommerziell erhältlichen Edelmetall-auf-Aktivkohle-Katalysatoren mit Platin, Rhodium und Palladium wurde bei einem Wasserstoffdruck von 5 bar jeweils die Temperatur ermittelt, bei der ein merklicher Druckabfall an der Wasserstoffvorratsflasche zu beobachten ist (vgl. Abb. 2.5).

Der Metallgehalt aller drei Katalysatoren lag bei fünf Massenprozent. Als Lösungsmittel wurde 2-Propanol verwendet, in dem das Substrat in einer Konzentration von $0,458 \text{ mol L}^{-1}$ (10 g auf 100 mL) vorgelegt wurde. Wie sich zeigte, werden für Platin- und Rhodium-Kohle bei etwa 70 bis 80 °C merkliche Mengen Wasserstoff verbraucht, während dies für die verwendete Palladium-Kohle erst bei 100 bis 110 °C der Fall ist. Die vergleichenden Hydrierungen wurden daher für Rhodium- und Platin-Kohle bei 80 °C, die an Palladiumkohle bei 110 °C durchgeführt. Die Abbildung 2.7 gibt die ermittelten Selektivitäten der verschiedenen Katalysatoren als Funktion des Umsatzes in graphischer Form wieder.

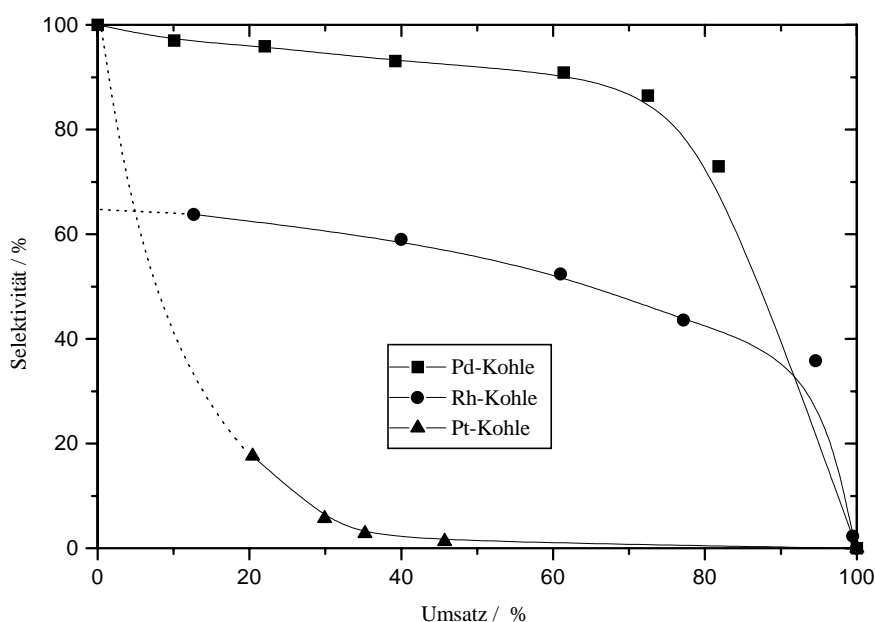


Abb. 2.7: Selektivitäts-Umsatz-Diagramm für die Hydrierung des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenols an verschiedenen Edelmetall-Kohle-Katalysatoren.

Reaktionsbedingungen:

Wasserstoffdruck: 5 bar

Reaktionstemperatur: 80 °C (Pt-C, Rh-C) bzw. 110 °C (Pd-C)

Lösungsmittel: 100 mL 2-Propanol

Substrat: 10 g 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol

Katalysator: je 0,75 g Katalysator-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g)

Wie von Zwicky und Gut [36] für Hydrierungen in Phenol- bzw. Kresol-Schmelzen beschrieben fällt die Cyclohexanonderivatselektivität als Funktion des verwendeten Edelmetalls in der Reihe Palladium, Rhodium, Platin. Palladium stellt das Metall der Wahl bei der Entwicklung eines Verfahrens zur selektiven Phenolhydrierung dar.

Die in Form der gestrichelten Linien durchgeführten Extrapolationen lassen für Palladium und Platin das Vorliegen eines reinen Folgemechanismus vermuten. Wie zu erkennen ist, geht bei diesen Katalysatoren die Selektivität für abnehmende Umsätze gegen eins. Dies bedeutet, es findet unter Reaktionsbedingungen keine Direkthydrierung des Phenols zu den Alkoholen statt. Das Cyclohexanol-Isomerenpaar wird an Platin- und Palladium-Kohle ausschließlich aus zuvor gebildeter Cyclohexanon-Zwischenstufe gebildet.

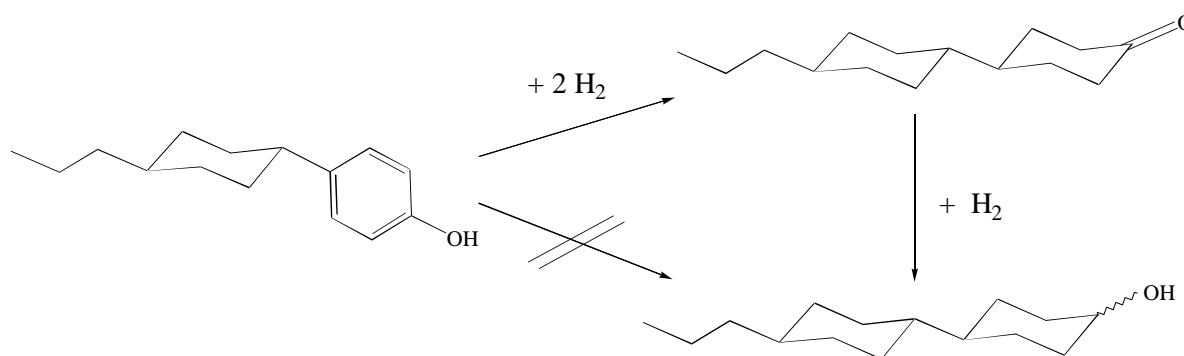


Abb. 2.8: Reaktionsnetzwerk für die Hydrierung des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenols an Palladium- und Platin-Kohle.

Ein anderes Bild zeigt sich bei der Rhodium-Kohle-katalysierten Reaktion. Die in Abbildung 2.7 gemachte Extrapolation weist bereits bei geringen Umsätzen eine Selektivität von lediglich 65 bis 70 % aus, gleichbedeutend mit dem Vorliegen des in Abbildung 2.9 skizzierten Reaktionsschemas. Die Bildung der Cyclohexanol-Derivate erfolgt demnach auf zwei voneinander verschiedenen Wegen: Durch Direkthydrierung des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenols. Alternativ dazu reagiert das Phenol über das Intermediat 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-cyclohexanon zu den Cyclohexanolen.

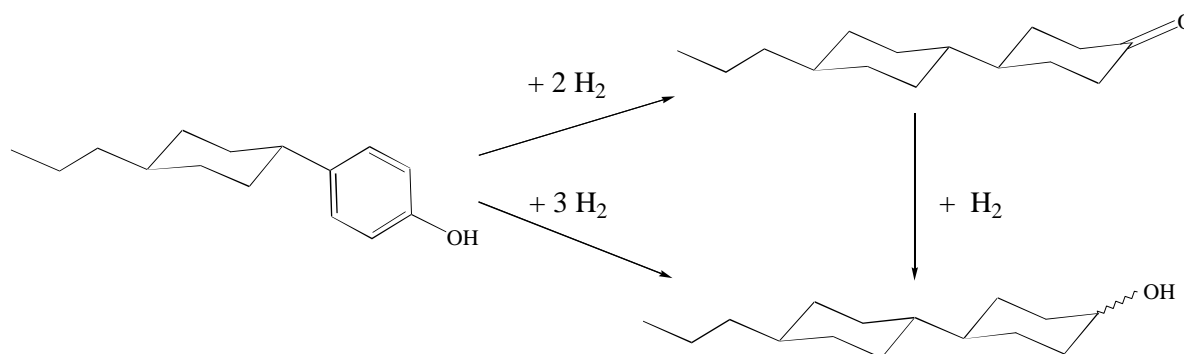


Abb. 2.9: Reaktionsnetzwerk für die Hydrierung des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenols an Rhodium-Kohle.

Abbildung 2.10 vergleicht den Anteil an unfunktionalisierter, durch Hydrogenolyse der C-O-Bindung aus dem Phenoledukt gebildeter Kohlenwasserstoff-Verbindung im Reaktionsgemisch (als Funktion des Phenolumsatzes).

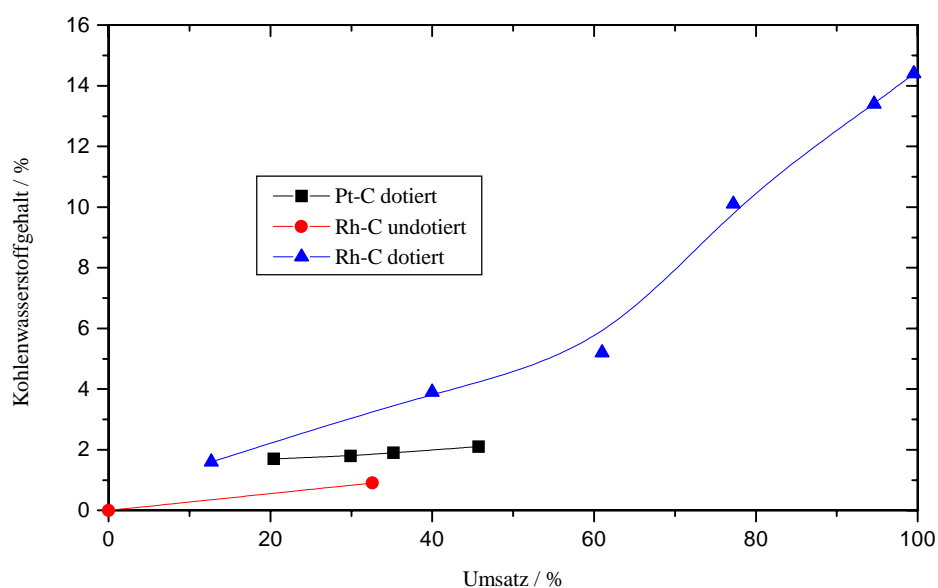


Abb. 2.10: Vergleich der Gehalte an gebildeter Kohlenwasserstoffverbindung als Funktion des Phenolderivat-Umsatzes.

Reaktionsbedingungen:

Wasserstoffdruck: 5 bar

Reaktionstemperatur: 80 °C

Lösungsmittel: 100 mL 2-Propanol

Substrat: 10 g 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol

Katalysator: je 0,75 g Katalysator-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g)

Bei den Hydrierungen an unmodifizierter Platin- und Rhodium-Kohle bildet sich der unerwünschte Kohlenwasserstoff in Mengen von bis zu 14,4 % (Rhodium-Kohle).

An Palladium-Kohle dagegen läßt sich zu keinem Zeitpunkt Hydrogenolyse-Produkt im Reaktionsgemisch nachweisen. Somit ist der Einsatz dieses Katalysators ebenfalls für das zweistufige Verfahren aus Perhydrierung und Rückoxidation zum Cyclohexanon zu empfehlen.

2.4.2 Hydrierergebnisse an Natriumcarbonat-belegten Edelmetall-Aktivkohle-Katalysatoren

Mitarbeiter der Allied Chemical Corporation beschrieben für das Phenolschmelzen-Verfahren eine Erhöhung der Cyclohexanon-Selektivität durch das Aufbringen von Soda auf Palladium-Kohle [7]. Um zu überprüfen, ob sich solch ein Effekt auch für die Flüssigphasen-Hydrierung des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol zeigen würde, wurden die zuvor unmodifiziert eingesetzten Katalysatoren in Form der Natriumcarbonat-belegten Edelmetall-Aktivkohlen eingesetzt. Die Präparation der modifizierten Kontakte ist in Kapitel 2.1 beschrieben.

Die Hydrierungen an Rhodium- und Platin-Kohle wurden wie zuvor bei 80 °C, die an Palladium-Kohle bei 110 °C durchgeführt.

Die Dotierung mit Natriumcarbonat erniedrigt für die Platin- und die Rhodium-Kohle die Selektivität zum Cyclohexanonderivat. Positiv wirkt sich die Modifizierung an diesen Katalysatoren hinsichtlich der unerwünschten Hydrogenolyse zu unfunktionalisiertem Kohlenwasserstoff aus. Belegt man die Platin-Kohle mit Natriumcarbonat läßt sich bis zu einem Umsatz von 24 % (gleich Versuchsende) keine Hydrogenolyse-Aktivität beobachten (nicht in Abb. 2.10 wiedergegeben). Auch an der Rhodium-Kohle kommt es durch das Aufziehen des Natriumsalzes auf den Kontakt zu einer Verminderung der gebildeten Kohlenwasserstoff-Menge für identische Umsätze.

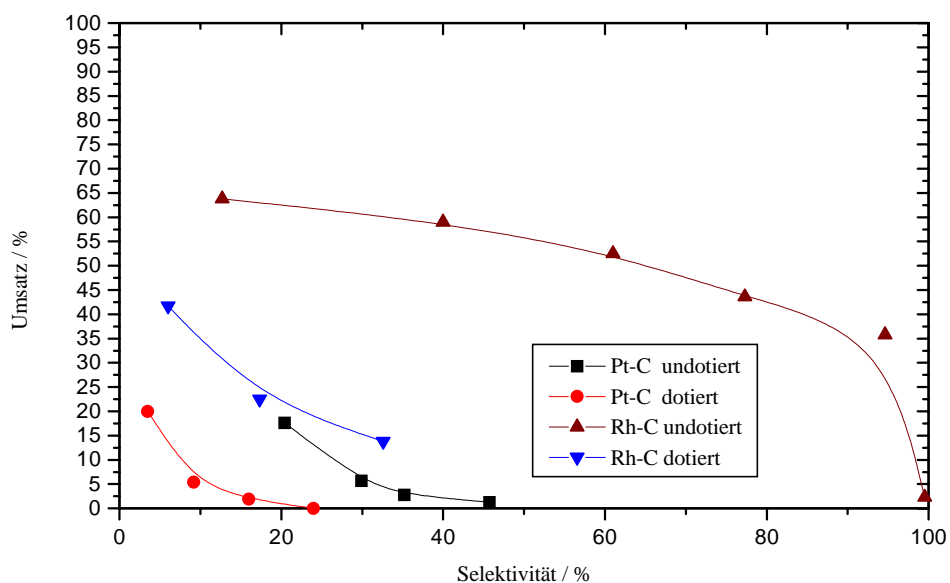


Abb. 2.11: Selektivität als Funktion des Umsatzes für unmodifizierte und sodabelegte Platin- und Rhodium-Kohle.

Reaktionsbedingungen: s. Abb. 2.12

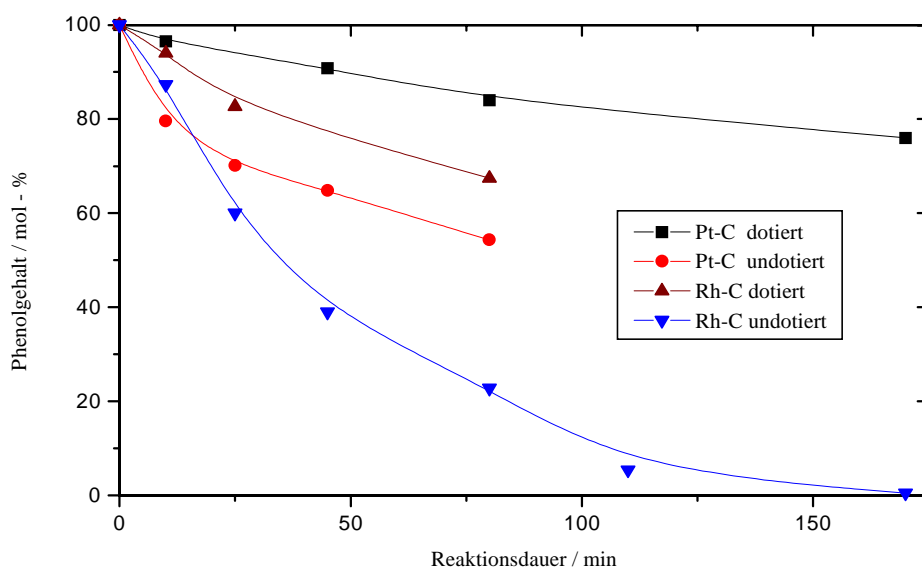


Abb. 2.12: Vergleich der Hydrieraktivitäten von unmodifizierter mit sodabelegter Platin- und Rhodium-Kohle.

Reaktionsbedingungen:

Wasserstoffdruck: 5 bar

Reaktionstemperatur: 80 °C

Lösungsmittel: 100 mL 2-Propanol

Substrat: 10 g 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol

Katalysator: je 0,75 g Katalysator-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g)

Ein völlig anderer Sachverhalt offenbart sich bei Untersuchung des Reaktionsverlaufs an dem Palladium-Katalysator: Durch das Aufziehen von Natriumcarbonat auf diesen Hydrierkontakt werden sowohl die Aktivität als auch die Cyclohexanonselektivität beträchtlich gesteigert.

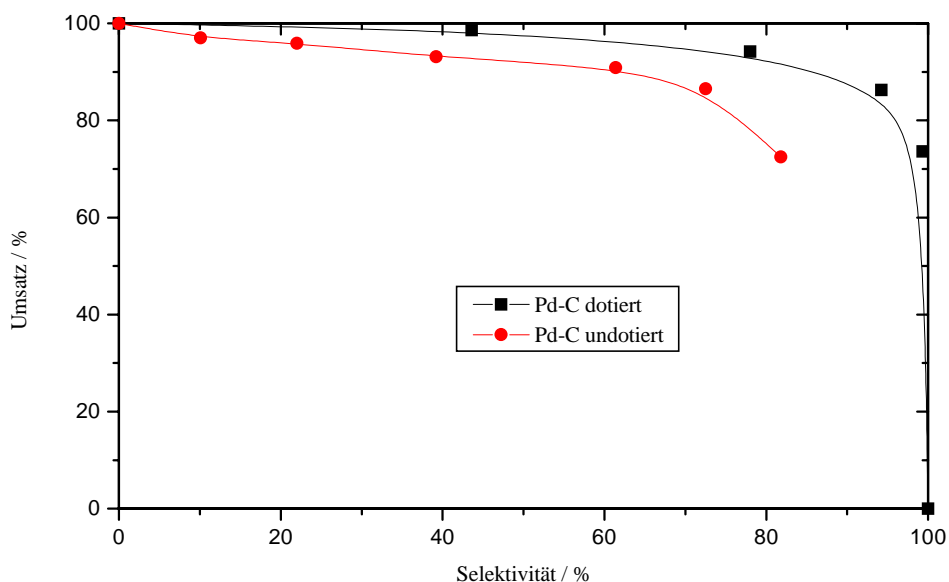


Abb. 2.13: Vergleich der Selektivität-Umsatz-Kurven für undotierte und Natriumcarbonat-belegte Palladium-Kohle.

Reaktionsbedingungen:

Wasserstoffdruck: 5 bar

Reaktionstemperatur: 110 °C

Lösungsmittel: 100 mL 2-Propanol

Substrat: 10 g 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol

Katalysator: je 0,75 g Katalysator-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g)

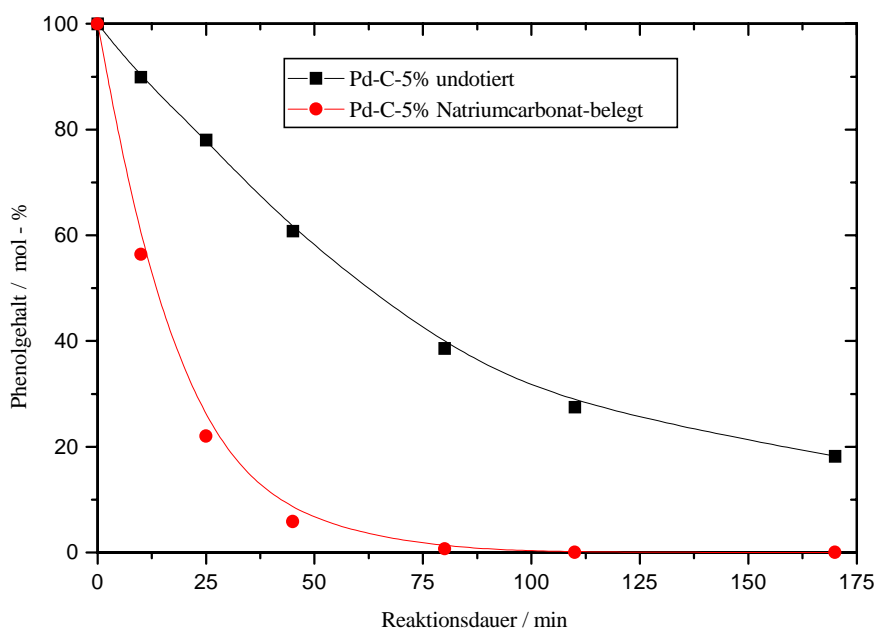


Abb. 2.14: Vergleich der Hydrieraktivität der unmodifizierten mit sodabelegter Palladium-Kohle.

Reaktionsbedingungen:

Wasserstoffdruck: 5 bar

Reaktionstemperatur: 110 °C

Lösungsmittel: 100 mL 2-Propanol

Substrat: 10 g 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol

Katalysator: je 0,75 g Katalysator-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g)

Bei dem auf die Katalysatoren aufgezogenen Natriumcarbonat handelt es sich um ein Salz, das sich unter stark alkalischer Reaktion in Wasser löst. Daher ist zu vermuten, daß die Dotierung der Kontakte mit basischer Soda zur vermehrten Ausbildung von Phenolat- bzw. phenolatähnlichen Adsorptionsspezies führt.

Für die Palladium-Kohle führt die Veränderung der Adsorptionsverhältnisse zu einer deutlichen Erhöhung von Selektivität und Aktivität. Bei den beiden anderen Edelmetall-Typen ist ein gegenläufiger Trend mit Aufbringen des Carbonats zu beobachten, sowohl Aktivität als auch Selektivität sinken.

Dieser Befund kann so interpretiert werden, daß die an Platin und Rhodium generierten, aktiven Wasserstoffspezies sich von denen am Palladium unterscheiden. An Palladium kann der Phenolat-Komplex wesentlich schneller mit dem angebotenen Wasserstoff abreagieren als dies für das gebildete Cyclohexanon-Derivat der Fall ist. Die erhöhte Selektivität als Funktion des Umsatzes ist auf die erhöhte Adsorptionskonstante des Phenols zurückzuführen. An

Palladium scheint in der Tat, wie von Nishimura vermutet, die Addition der Wasserstoffatome regioselektiv unter Erhalt der größtmöglichen Resonanzenergie zu verlaufen (s. Abb. 1.14, [37]).

Die bevorzugte Ausbildung einer Phenolat-Spezies an der Soda-modifizierten Katalysator-Oberfläche führt an Platin und Rhodium zu verminderten Phenolumsätzen und Selektivitäten. Unter der Annahme identischer Adsorptionsverhältnisse läßt sich dieser Befund folgendermaßen erklären: Die adsorbierte Phenolat-Spezies stellt für die an Platin und Rhodium vorliegenden Wasserstoffspezies gegenüber dem normalen Phenol-Adsorbat das schlechter hydrierbare Substrat dar.

2.4.3 Lösungsmittel-Einfluß auf die Selektivität der Phenolderivat-Hydrierung an Natriumcarbonat-belegter Palladium-Kohle

Sowohl bei heterogen als auch homogen durchgeführten Hydrierungen kann der Wechsel des Lösungsmittels die Selektivitätsverhältnisse in einem Reaktionsnetzwerk bzw. die optischen Ausbeuten drastisch verändern. Dieser Sachverhalt ist seit langem bekannt und wurde von Nishimura [38] auch für die Hydrierung von p-Kresol beschrieben.

Zur Evaluierung des Lösungsmiteleinflusses auf die Selektivität der Hydrierung des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenols wurden verschiedene Solventien eingesetzt. Diese Versuche erfolgten an der die besten Resultate aufweisenden Natriumcarbonat-dotierten Palladium-Kohle bei 110 °C und 5 bar Wasserstoffdruck.

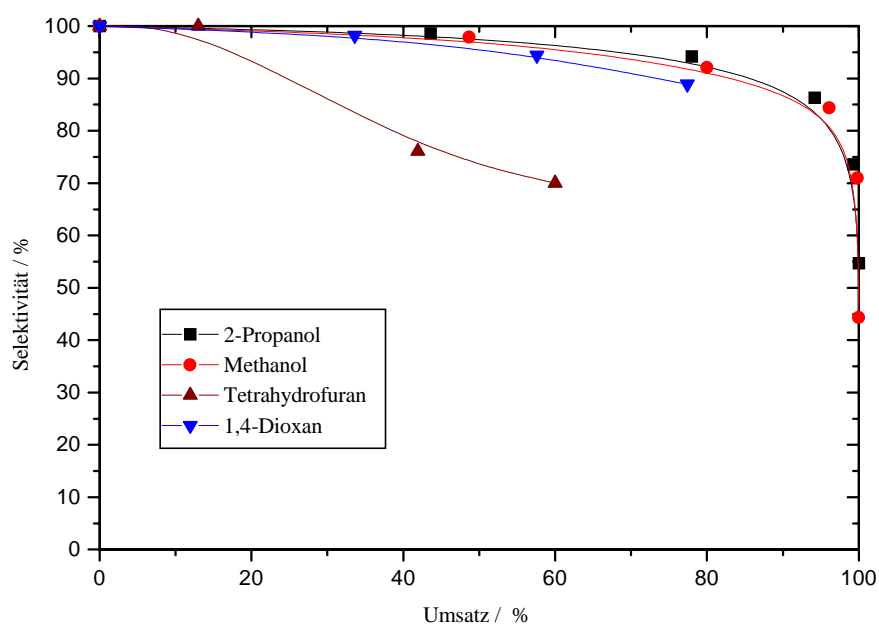


Abb. 2.15: Selektivitäts-Umsatz-Diagramm für polare Lösungsmittel.

Reaktionsbedingungen: s. Abb. 2.16

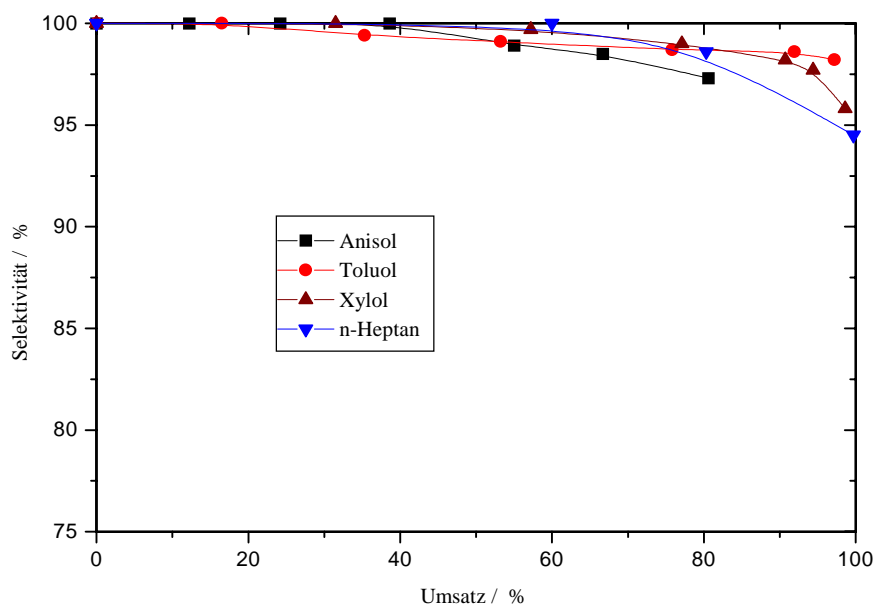


Abb. 2.16: Selektivitäts-Umsatz-Diagramm für die Gruppe unpolarer Lösungsmittel.

Reaktionsbedingungen:

Wasserstoffdruck: 5 bar

Reaktionstemperatur: 110 °C

Lösungsmittel: je 100 mL

Substrat: 10 g 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol

Katalysator: 0,75 g sodabel. Palladium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g), 10 % Soda (g/g)

Die verwendeten Lösungsmittel lassen sich gemäß der gefundenen Selektivitäts-Umsatz-Kurven in zwei Gruppen einteilen. In polaren Solventien wie Methanol, 2-Propanol, Tetrahydrofuran und Dioxan sind die Cyclohexanongehalte als Funktion des Phenolumsatzes gegenüber der zweiten, unpolaren Lösungsmittelklasse deutlich erniedrigt.

Nishimura vermutet, daß die selektivitätsmindernde Wirkung verschiedener alkoholischer Solventien auf die Schwächung einer zu hohen Selektivitäten führenden Phenolat-Oberflächenspezies durch Solvatation zurückzuführen ist. Dies setzt allerdings a priori die Möglichkeit der Direkthydrierung des Phenols zum perhydrierten Produkt voraus.

Wie die Abbildungen 2.15 und 2.16 jedoch zeigen, ist selbst für die Gruppe der minderselektiv verlaufenden Hydrierungen in polaren Lösungsmitteln die Selektivität für gegen null gehende Phenol-Umsätze gleich eins.

Dies bedeutet in der Konsequenz zumindest für die hier verwendete Palladium-Kohle, die im Gegensatz zu den von Nishimura [37,38] verwendeten Katalysatoren (auch auf Palladium-Kohle-Basis) sehr hohe Soda-Gehalte aufweist, daß die alkoholischen Produkte unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel aus dem Ketonkörper in einer reinen Folgereaktion entstehen. Daher ist der Erklärungsansatz der japanischen Forschergruppe zum Lösungsmiteleinfluß nicht in Einklang mit den eigenen Ergebnissen zu bringen.

Da das Phenolderivat (bei Raumtemperatur) in den unpolaren Lösungsmitteln wesentlich schlechter als das zugehörige Cyclohexanon löslich ist, könnte man die Abhängigkeit der Cyclohexanonselektivität von der Lösungsmittelpolarität auch anders deuten: Bei Vorliegen einer konkurrierenden Adsorption mit dem Primärprodukt Cyclohexanon, kann das Phenol je nach verwendetem Solvens das Cyclohexanon von den katalytisch aktiven Zentren verdrängen oder fernhalten. Durch die erhöhte Löslichkeit des Phenols in polaren Medien wird dessen Tendenz, an der polaren, Natriumcarbonat-belegten Katalysator-Oberfläche anzudocken, gemindert. Als Folge einer Lösungsmittel-verminderten Adsorptionskonstante des Eduktphenols müßte das Cyclohexanonderivat bereits bei niedrigeren Umsätzen besser um katalytisch aktive Stellen konkurrieren können.

Die Folge hieraus wäre eine verminderte Selektivität bei steigendem Umsatz. In der Tat deuten die für alle untersuchten Lösungsmittel, gleich welcher Polarität, beobachteten Selektivitäten von nahezu 100 % für Umsätze kleiner 15 % auf das Vorliegen eines solchen Sachverhalts hin.

2.4.4 Vergleichende Hydrierung an verschieden geträgerten Palladium-Katalysatoren ohne und mit Natriumcarbonatdotierung

Palladium hatte sich in den oben beschriebenen Versuchen als das Edelmetall der Wahl zur selektiven Hydrierung des 4-(trans-4'-n-Propylcyclohexyl)-phenols zum Cyclohexanonderivat herauskristallisiert. Daher wurden alle folgenden Untersuchungen auf den Einsatz dieses Metalls beschränkt.

Nachfolgend wurden Hydrierungen an Palladium auf verschiedenen Trägermaterialien durchgeführt, um deren Einfluß auf den Reaktionsverlauf zu untersuchen.

Für diesen Vergleich wurden die bereits zuvor verwendete Palladium-Kohle, ein Palladium-Aluminiumoxid- und ein Palladium-Kieselgel-Katalysator herangezogen; und zwar jeweils sowohl mit als auch ohne den Natriumcarbonatzuschlag.

Tab. 2.3: Hydrierergebnisse der Phenolderivatumsatzung an verschiedenen Katalysatoren.

Reaktionsbedingungen:

Wasserstoffdruck: 5 bar

Reaktionstemperatur: 110 °C

Lösungsmittel: je 100 mL o-Xylol

Substrat: 10 g 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol

Katalysator: 0,75 g sodabel. Palladium-Kat., Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g), 10 % Soda (g/g)

Katalysator	Umsatz / Reaktionsdauer	Mittlerer Umsatz / mol-% min ⁻¹	Selektivität/ %
Pd-SiO ₂ -5%	analytisch nicht erfaßbar	0	-----
Pd-SiO ₂ -5%, Na ₂ CO ₃ -belegt	analytisch nicht erfaßbar	0	-----
Pd-Al ₂ O ₃ -5%	20 % / 510 min	0,039	92,7
Pd-Al ₂ O ₃ -5%, Na ₂ CO ₃ -belegt	85,1 % / 440 min	0,193	96,8
Pd-C-5%	36 % / 344 min	0,105	94,7
Pd-C-5%, Na ₂ CO ₃ -belegt	99,7 % / 111 min	0,9	95,7

Sowohl für den Aktivkohle- als auch den Aluminiumoxid-geträgerten Palladium-Katalysator führt die Belegung mit Natriumcarbonat zu einer Steigerung der Hydrieraktivität. Zusätzlich sind die erzielten Selektivitäten zum Cyclohexanonderivat als Funktion des Umsatzes erhöht.

Die auf eine Minute gemittelten Umsätze des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenols sind streng genommen kein exaktes Vergleichskriterium der Katalysatoraktivität.

Die gefundenen Unterschiede in der Hydrieraktivität zwischen den Aktivkohle- und Aluminiumoxid-geträgerten Katalysatoren sind wahrscheinlich auf die unterschiedlichen spezifischen Oberflächen zurückzuführen. Während der Aluminiumoxid-Träger eine spezifische Oberfläche von etwa $450 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ aufweist, liegt der Wert für die Palladium-Kohle mit $845 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ungefähr doppelt so hoch. Mit Zunahme der spezifischen Oberfläche eines Trägers nimmt in der Regel die Dispersion und die katalytisch aktive Oberfläche des aufgetragenen Metalls zu. Daher ist die höhere Aktivität der Palladium-Kohle sowohl für den undotierten als auch den Soda-modifizierten Fall (gegenüber Palladium-auf-Aluminiumoxid) wahrscheinlich auf die erhöhte Metalldispersion dieses Katalysatortyps zurückzuführen.

Am Kieselgel-Kontakt ließ sich sowohl für die unmodifizierte als auch die dotierte Form kein Umsatz des Phenols nachweisen. Da dieser Kontakt selber hergestellt wurde (s. Kap. 2.1) kann nicht ausgeschlossen werden, daß die gewählte Art der Präparation zu keinem brauchbaren Hydrierkatalysator führt.

2.4.5 Hydrierungen an mit Natriumsalzen belegter Palladium-Kohle

Die Belegung von Palladium-Kohle und Palladium-Aluminiumoxid führte wie oben beschrieben zu deutlich erhöhten Aktivitäten und Selektivitäten zum Cyclohexanonderivat. Es stellte sich die Frage, wie sich die Verwendung anderer Natriumsalze auf den Hydrierverlauf auswirken würde. Daher wurde die Palladium-Kohle mit verschiedenen Natriumsalzen belegt und der Hydrierverlauf der resultierenden Katalysatoren am Beispiel des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol verfolgt.

An der mit **Natriumiodid** belegten Palladium-Kohle ließ sich selbst nach einer Reaktionsdauer von zwei Stunden kein Umsatz des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenols feststellen. Es ist durchaus bekannt, daß Halogenide je nach Art der Umsetzung als Katalysatorgifte auf Edelmetall-Hydrierkontakte wirken können. Das Ausbleiben der Reaktion ist vermutlich und wahrscheinlich die Folge einer solchen Katalysatordesaktivierung durch Poisoning, also Vergiftung der Palladium-Kohle durch das aufgetragene Iodid.

Abbildung 2.17 vergleicht den an einer **Natriumsulfat**-belegten Palladium-Kohle erhaltenen Hydrierverlauf mit den Werten des unmodifizierten Katalysators. Deutlich zu erkennen ist die

Verlangsamung der Reaktion durch das Aufziehen dieses Natriumsalzes auf den Katalysator. Die erzielten Cyclohexanonderivat-Gehalte als Funktion des Umsatzes weichen nicht signifikant von denen der undotierten Palladium-Kohle ab. Ursache für die verminderte Hydrieraktivität könnte eine rein mechanische Blockierung eines Teiles der Kontaktfläche durch das Sulfat, ähnlich einem Katalysatorfouling durch Depositbildung, sein. Eine Katalysatorvergiftung wie im Fall des Iodids ist für Sulfat nämlich nicht bekannt. Schwefel wirkt nur in Form solcher Verbindungen giftig auf Edelmetallkontakte, in denen dieses Element noch freie Valenzen aufweist. Daher behilft man sich bei z. B. Thiolan-haltigen Hydrierlösungen der Aufoxidation des Schwefels (Entfernen der freien S-Valenzen) und entgiftet auf diese Weise das zuvor nicht-hydrierfähige Edukt.

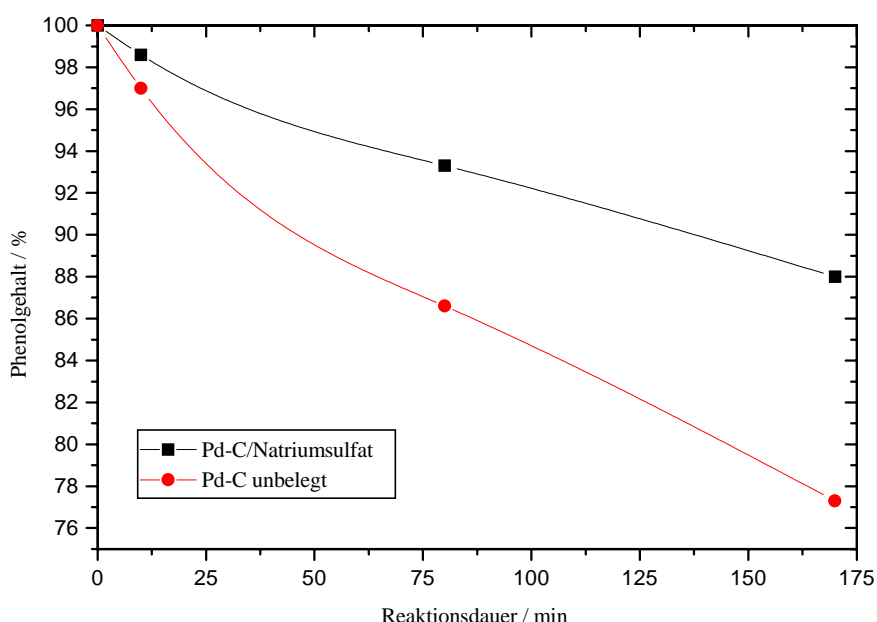


Abb. 2.17: Vergleich der Hydrieraktivität von Natriumsulfat-belegter mit unmodifizierter Palladium-Kohle.

Reaktionsbedingungen:

Wasserstoffdruck: 5 bar

Reaktionstemperatur: 110 °C

Lösungsmittel: je 100 mL

Substrat: 10 g 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol

Katalysator: 0,75 g sodabel. Palladium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g), 10 % Soda (g/g)

Ein vollkommen anderes Bild bietet sich bei Verwendung von Natriumsalzen, die sich unter basischer Reaktion in Wasser lösen bzw. deren Konjugat-Base-Anion als Protonenakzeptor

gegenüber dem Phenolderivat fungieren kann. Die mit Salzen wie Natriumhydroxid, Natriumtetrat, Natriumcarbonat oder Natriumphosphat belegten Palladium-Kohlen zeigen als Folge der Dotierung wesentlich größere Hydrieraktivitäten und zudem hohe Cyclohexanonselektivitäten.

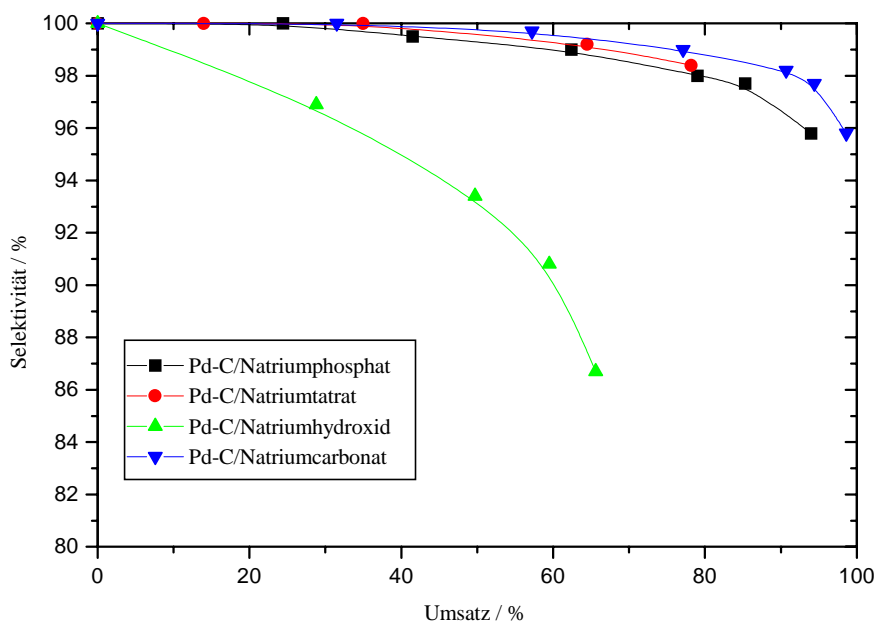


Abb. 2.18: Selektivitäts-Umsatz-Verläufe für mit basischen Salzen belegter Palladium-Kohle.

Reaktionsbedingungen:

Wasserstoffdruck: 5 bar

Reaktionstemperatur: 110 °C

Lösungsmittel: je 100 mL

Substrat: 10 g 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol

Katalysator: 0,75 g der Palladium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g), Salz-Gehalt 10 % (g/g)

An dem Hydrierverlauf an mit **Natriumhydroxid** modifizierter Palladium-Kohle fällt auf, daß die Aktivität des Katalysators mit der Dauer der Reaktion beträchtlich nachläßt. Zudem sind die Umsatzgeschwindigkeiten für das Phenol und das Cyclohexanon gegen Versuchsende in etwa identisch, wodurch die Selektivität der Reaktion vermindert wird. Dieses Verhalten kann unter Berücksichtigung der an den anderen basisch dotierten Katalysatoren erhaltenen Resultate so gedeutet werden, daß das bei der Säure-Base-Reaktion von Phenol und Hydroxid gebildete Wasser keine für die Stabilität des Katalysatorsalzpaars günstige Spezies darstellt.

Die aus Carbonat, Tetrat und Phosphat durch einmalige Protonierung entstehenden Natriumsalze sind allesamt im verwendeten o-Xylol so gut wie unlöslich, verbleiben also abgesehen von geringen, gelösten Spuren auf der Palladium-Kohle.

Dagegen kann das im Falle des Hydroxids gebildete Wasser, dessen Masse bei vollständigem Hydroxidverbrauch für die eingesetzte Katalysatormasse etwa 34 mg beträgt, mit o-Xylol das bei ca. 110 °C liegende Azeotrop ausbilden und wird dem Katalysatorsystem entzogen.

Sehr gut lässt sich die Steigerung der Hydrieraktivität der Palladium-Kohle und der erhaltenen Cyclohexanonselektivitäten durch Verwendung eines Protonenakzeptoranion-Salzes an der Phosphat-Hydrogenphosphat-Dihydrogenphosphat-Reihe demonstrieren.

Wie aus den Abbildungen 2.19 und 2.20 zu ersehen ist, sinkt sowohl die Phenolverbrauchsgeschwindigkeit als auch die Selektivität zum Cyclohexanonderivat als Funktion der Protonenakzeptorfähigkeit mit abnehmender Basizität der Phosphatdotierung des Katalysators.

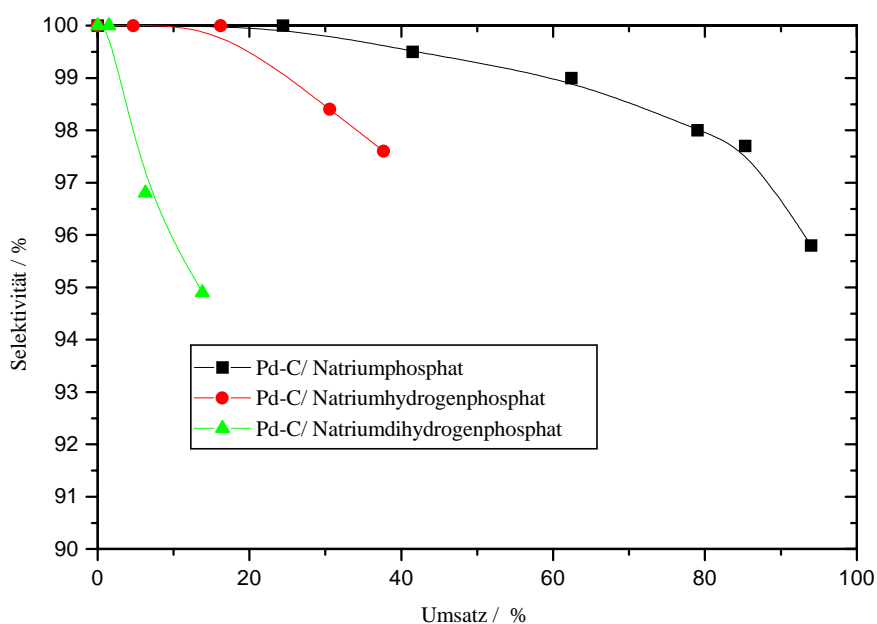


Abb. 2.19: Selektivität der Phenolhydrierung für mit verschiedenen Natriumphosphatsalzen belegter Palladium-Kohle.

Reaktionsbedingungen:

Wasserstoffdruck: 5 bar

Reaktionstemperatur: 110 °C

Lösungsmittel: 100 mL o-Xylol

Substrat: 10 g 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol

Katalysator: 0,75 g der Palladium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g)

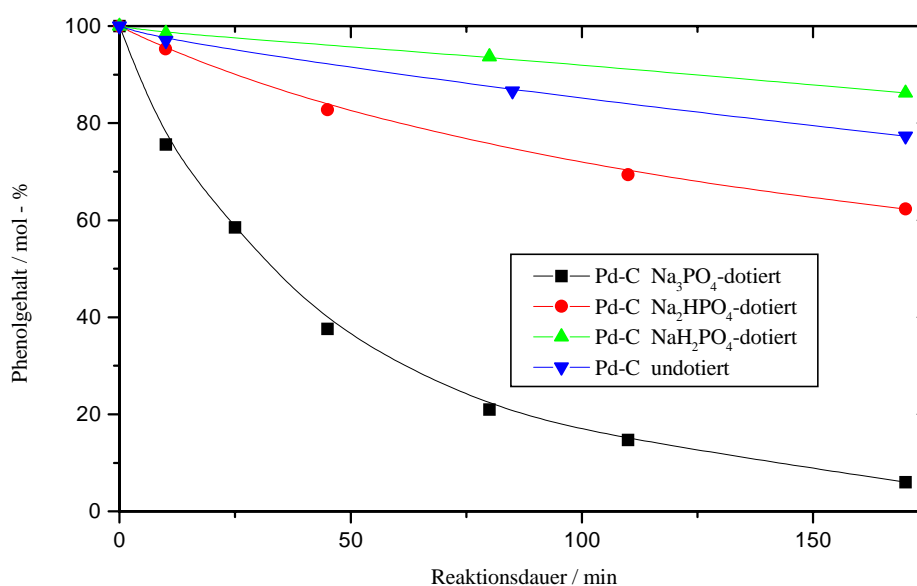


Abb. 2.20: Selektivität der Phenolhydrierung für mit den verschiedenen Phosphatsalzen des Natriums belegter Palladium-Kohle.

Reaktionsbedingungen:

Wasserstoffdruck: 5 bar

Reaktionstemperatur: 110 °C

Lösungsmittel: 100 mL o-Xylol

Substrat: 10 g 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol

Katalysator: 0,75 g der Palladium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g)

2.4.6 Druckabhängigkeit der Cyclohexanonderivat-Selektivität

Zur Untersuchung der Druckabhängigkeit der Phenolverbrauchsgeschwindigkeit und der Selektivität der Reaktion wurden zwei Versuche bei Drücken von 5 und 50 bar Wasserstoff und einer Reaktionstemperatur von 125 °C durchgeführt. Als Katalysator wurde die Natriumcarbonat-dotierte Palladium-Kohle in o-Xylol als Lösungsmittel eingesetzt.

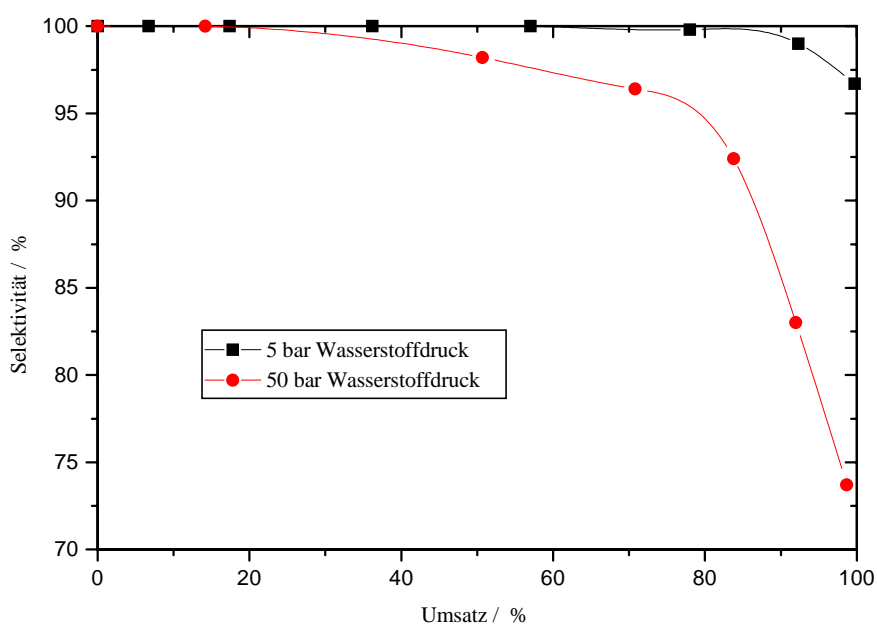


Abb. 2.21: Abhängigkeit der Selektivität vom Umsatz bei 5 und 50 bar Wasserstoffdruck.

Reaktionsbedingungen:

Wasserstoffdruck: 5 und 50 bar

Reaktionstemperatur: 125 °C

Lösungsmittel: 100 mL o-Xylol

Substrat: 10 g 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol

Katalysator: 0,75 g der Palladium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g)

Die Erhöhung des Wasserstoffdrucks führt zu einer Beschleunigung des Phenolumsatzes; dies ist ein klarer Hinweis auf eine Wasserstoff-Reaktionsordnung von größer Null für diese Teilreaktion.

Mit zunehmendem Druck nimmt für identische Phenol-Umsätze die Selektivität zum Cyclohexanon ab. Nishimura et al. [37] konnten bei ihren Arbeiten ebenfalls den selektivitätsmindernden Effekt des Wasserstoffdrucks nachweisen; diese Forschergruppe führt die erniedrigten Cyclohexanongehalte im Produktgemisch auf die (mit höheren Wasserstoffdrücken) zunehmende Relevanz der direkten Perhydrierung des Phenolsystems zurück. Demnach liegt das folgende Reaktionsnetzwerk aus Folge- und Parallelreaktion vor:

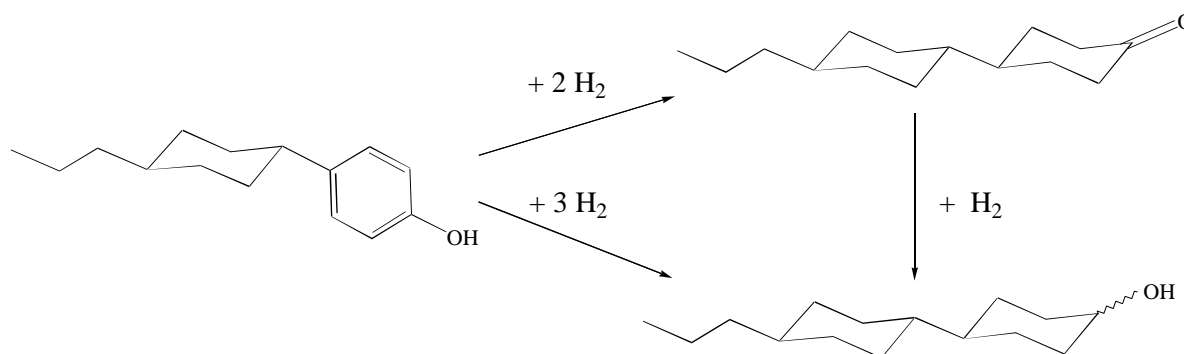


Abb. 2.22: Auf das 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol übertragenes Reaktionsnetzwerk nach Nishimura [37].

Die Selektivität des in Abbildung 2.22 gezeigten Reaktionsnetzwerkes zum Intermediat B der Folgereaktions-Route weicht mit Erhöhung des Wasserstoffdrucks zunehmend selbst für geringe Umsätze von 100 % ab. Abbildung 2.23 zeigt schematisch die Druckabhängigkeit für eine reine Folgereaktion, Abbildung 2.24 die für das in Abbildung 2.22 gezeigte Reaktionsschema.

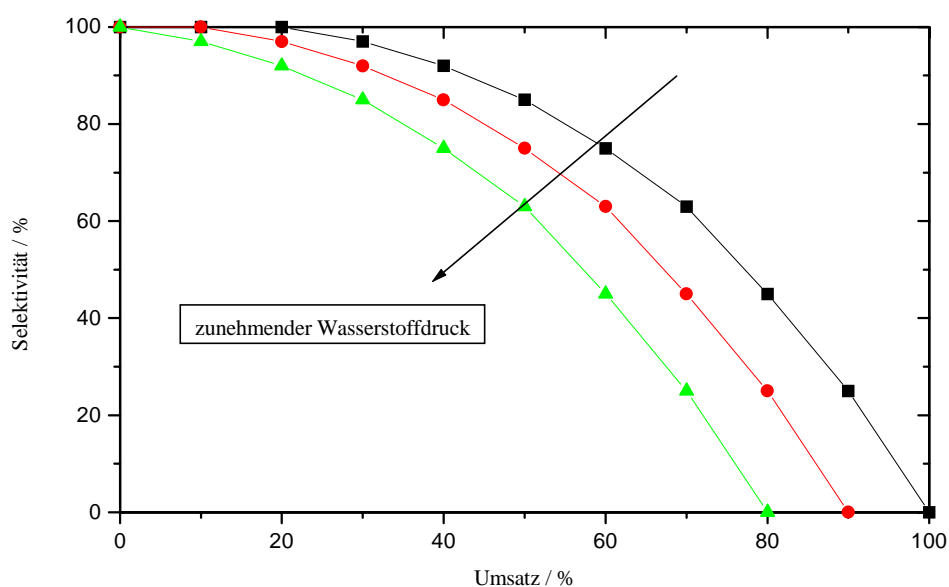


Abb. 2.23: Druckabhängigkeit der Selektivitäts-Umsatz-Kurven für Vorliegen einer reinen Folgereaktion.

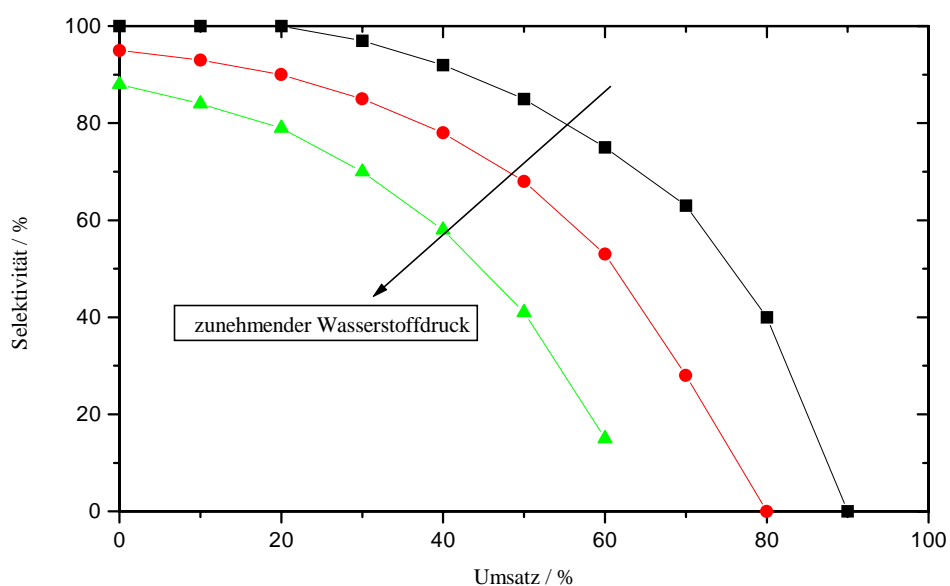


Abb. 2.24: Selektivitäts-Umsatz-Verlauf als Funktion des Wasserstoffdrucks (schematisch), wie er für das Reaktionsmodell von Nishimura [26] zu beobachten wäre (vgl. Abb. 2.22).

Die bei 50 bar durchgeführte Hydrierung des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenols zeigt im Gegensatz dazu bis zu Umsätzen von etwa 20 % eine 100 %-ige Selektivität zum Cyclohexanon-Derivat. Daher kann das von Nishimura [37] postulierte Reaktionsnetzwerk nicht auf die in dieser Arbeit erhaltenen Hydrierergebnisse übertragen werden. Zu betonen ist in diesem Zusammenhang nochmals, daß sich der hier verwendete Katalysator durch den hohen Sodagehalt von den bei Nishimura et al. verwendeten Palladium-Kohlen wesentlich unterscheidet.

Vielmehr liegt wie der Selektivitäts-Umsatz-Verlauf in Abbildung 2.21 zeigt ein reiner Folgemechanismus vor. Sämtliches gebildetes Cyclohexanol-Derivat entsteht durch Hydrierung des Intermediat-Ketonkörpers.

Aus diesem Befund kann desweiteren auch die Vermutung abgeleitet werden, daß die Cyclohexanonhydrier-Reaktion eine bezüglich Wasserstoff höhere Reaktionsordnung als der Phenolumsatzungs-Schritt aufweist. Diesen Punkt sollten die geplanten, zu einem späteren Zeitpunkt durchzuführenden Messungen an einer gradientenfrei und stationär betriebenen Hydrierapparatur erhellen.

2.5 Apparatur zur Vermessung der Kinetik einer heterogen katalysierten Flüssigphasen-Hydrierung an einem gradientenfrei und stationär betriebenen Autoklaven

Zur experimentellen Vermessung der Kinetik einer heterogen-katalysierten Reaktion stehen verschiedene Möglichkeiten der Versuchsgestaltung zur Auswahl. Übergeordnet lassen sich diese Methoden in diskontinuierlich und kontinuierlich durchgeführte Experimente unterteilen [39,40].

Der Satzreaktor zeichnet sich durch eine einfache konstruktive Gestaltung aus. Bei Messungen an einem diskontinuierlich betriebenen Versuchsreaktor werden die Konzentrationen der Edukte und/oder der Produkte in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer ermittelt; anschließend werden die gefundenen Konzentrationsverläufe entweder differentiell oder integral ausgewertet.

Kinetische Untersuchungen an kontinuierlich gestalteten Versuchsapparaturen für heterogen-katalysierte Reaktionen weisen den großen Vorteil auf, daß solche Katalysatorperformance-Kriterien wie Aktivität und Selektivität in Abhängigkeit von der Betriebsdauer ermittelt werden können. Bei industriellen Prozessen unterschreiten die geforderten Kontakt-Lebensdauern selten ein Jahr. Langzeituntersuchungen der Aktivität eines Katalysators liefern somit wichtige Daten für die Projektierung heterogen-katalysierter Verfahren.

Die bei kontinuierlich durchgeführten Messungen genutzten Apparaturen können entweder im sogenannten Integral- oder Differentialmodus betrieben werden. Abbildung 2.25 zeigt schematisch das Aufbauprinzip beider Reaktortypen und beispielhaft den Konzentrationsverlauf für ein Edukt A als Funktion der Reaktorlänge. Desweiteren ist für die als exotherm angenommene Umsetzung eine Temperaturkurve skizziert.

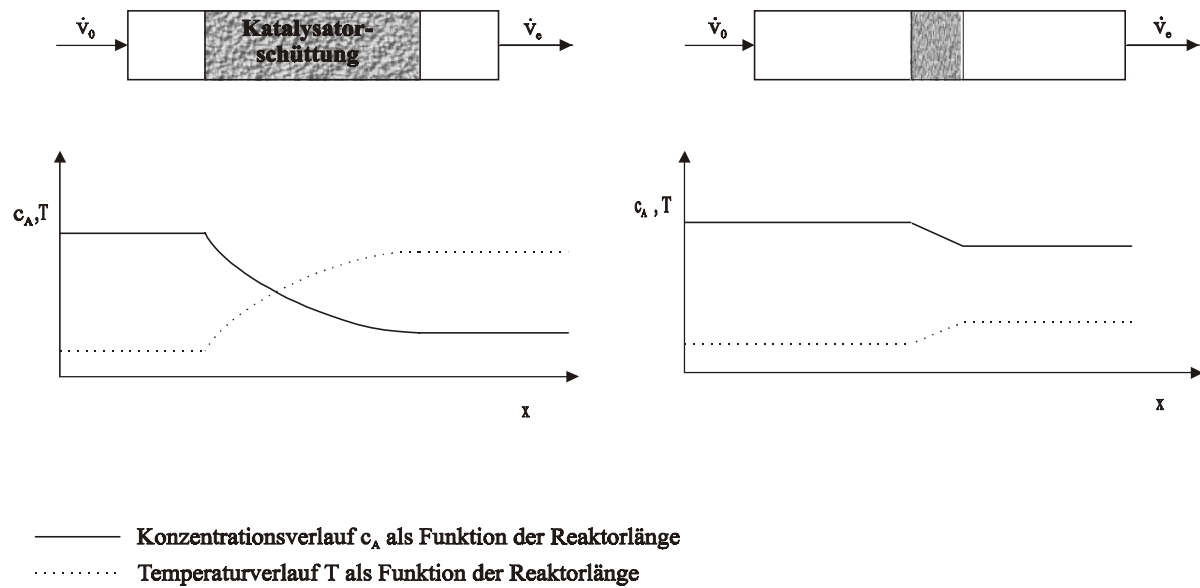


Abb. 2.25: Schematischer Konzentrations- und Temperaturverlauf einer exothermen Reaktion im Integral- (links) und Differentialreaktor (rechts).

Für den Integralreaktor kann der resultierende Umsatz nicht einer bestimmten Eduktkonzentration zugeordnet werden. Wie aus dem skizzierten Verlauf der Konzentration als Funktion der durchströmten Bettlänge hervorgeht, nimmt der Gehalt an A in der Reaktionsmischung längs des Katalysatorbetts ab. Dementsprechend sinkt auch die Reaktionsgeschwindigkeit für alle Reaktionen, die eine Reaktionsordnung größer null für dieses Edukt besitzen.

Zusätzlich kann es für exotherme Umsetzungen, wie in Abbildung 2.25 schematisch gezeigt, zu einer Erhöhung der Temperatur längs der Katalysatorschüttung kommen. Da Versuche im Integralmodus nur für isotherme Konzentrationsverläufe auswertbar sind, muß die Reaktortemperatur nahezu konstant gehalten werden. Dies kann durch Konstruktion dünner Reaktoren (hohes Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis) oder Verdünnen der Katalysatorschüttung mit Inertmaterial erreicht werden [40].

Im Differentialreaktor sind die resultierenden Umsätze am Reaktorausgang sehr gering, eben differentiell. Dies bedingt nahezu Gradientenfreiheit des Reaktors bezüglich der Eduktkonzentration und der Temperatur. Der Nachteil einer solchen Messung ist die mit den geringen Umsätzen verbundene analytische Unsicherheit bei der Untersuchung der Reaktionsmischung.

Daher bedient man sich, um die Gradientenfreiheit des Differentialbetriebs mit analytisch gut bestimmbareren Umsätzen zu kombinieren, sogenannter Differentialkreislaufreaktoren.

Abbildung 2.26 zeigt wiederum schematisch den Verlauf von Edukt-Konzentration und Temperatur in diesem Reaktor.

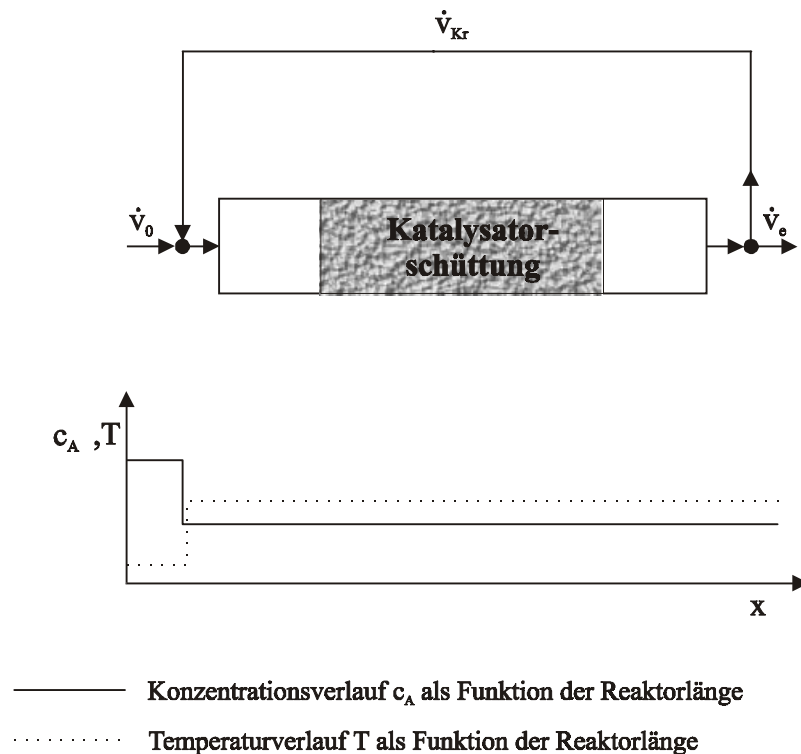


Abb. 2.26: Schematischer Konzentrations- und Temperaturverlauf einer exothermen Reaktion im Differential-Kreislaufreaktor.

Bei diesem Meßprinzip leitet man die Reaktionsmischung, in der Regel gasförmige Reaktanten, wie bei dem Differentialreaktor mit hohen Strömungsgeschwindigkeiten über die im Reaktor fixierte Kontaktmasse. Die Folge sind geringe Umsätze pro Durchgang des Gases durch die Katalysatorschüttung.

Um zu gut meßbaren, aus dem Bereich der analytischen Unsicherheit herausgerückten Konzentrationsdifferenzen zu gelangen, bewerkstelligt man einen Kreislaufbetrieb: Der größte Teil des Reaktionsgemischs wird mittels einer Kreislaufpumpe oder eines Treibstrahls wieder dem Reaktorkopf zugeführt. Dort erfolgt Vermischung mit dem Feedstrom. Lediglich ein kleiner Teil der Reaktionsmischung wird ausgeschleust und entspricht in seiner Masse genau dem frisch in den Reaktor eingespeisten Eduktstrom.

Die Analyse der Verweilzeitverteilung des Differentialkreislaufreaktors zeigt, daß dieser modifizierte Strömungsrohrreaktor das Verhalten eines kontinuierlich betriebenen Rührkessels aufweist. In einer idealen kontinuierlich betriebenen Rührwerksapparatur liegen durch die vollständige Vermischung des Feedstroms mit dem Reaktorinhalt isotrope

Konzentrations- und Temperatur-Verhältnisse vor. Daher stellen sich im Differential-Kreislaufreaktor für die Auswertung lediglich vernachlässigbar kleine Konzentrations- und Temperaturgradienten längs der Katalysatorbett-Schüttung ein.

Für die Messung der Reaktionskinetik heterogen-katalysierter Gasphasenreaktionen ist der Einsatz kontinuierlich betriebener Apparaturen im Integral- oder im Differentialkreislaufmodus durchaus üblich.

Entsprechende Messungen an Dreiphasensystemen [41-43] wie etwa Flüssigphasenhydrierungen dagegen werden weitestgehend im Batchmodus durchgeführt. Ein großer Vorteil der Satzversuche ist der geringe experimentelle Aufwand, der betrieben werden muß.

Kinetische Messungen in Dreiphasensystemen an Suspensionskatalysatoren wie zum Beispiel Aktivkohle- oder Aluminiumoxid-geträgerten Edelmetallen werden nach Studium der gängigen Literatur nicht in kontinuierlich betriebenen Apparaturen durchgeführt.

Problematisch sind vor allem die Korngrößen solcher Katalysatoren, die ca. 1 bis 100 μm betragen; hieraus resultiert die Schwierigkeit, bei kontinuierlicher Betriebsweise einen Produktstrom aus dem Reaktor zu filtrieren, ohne Kontaktmasse zu entfernen.

Eine Variante, die es erlaubt, an einem Suspensionskatalysator kinetische Messungen im kontinuierlichen Betrieb durchzuführen, mischt diesen in einem festen Verhältnis dem Eduktstrom zu und schleust eine aliquote Masse mit dem Produktstrom aus.

Das oben genannte Filtrationsproblem wird in der Regel dadurch umgangen, daß man auf gut fixierbare Katalysatorpellets zurückgreift, die wie von Berti [44] oder Carberry [45] beschrieben in Körben aus feinmaschigem Draht im Reaktor befestigt werden. Die Katalysatorbehälter können anstelle der Rührblätter an der Rührwelle befestigt werden, so daß bei hohen Relativgeschwindigkeiten von Kontakt und Reaktionsmischung Wärme- und Stoffübergangswiderstände vernachlässigt werden können (spinning basket reactor).

Nachteile, die mit der Verwendung pelletierter, poröser Katalysatoren verbunden sind, stellen das mögliche Auftreten von Hot-Spots und die Bildung von Konzentrationsgradienten im Korn durch Porendiffusionshemmung dar (s. Kap. 2.6). Beide Effekte sind abhängig von der Dimensionierung der Katalysatorpartikel und spielen an Suspensionskatalysatoren aufgrund der literaturbekannt guten Wirkungsgrade und Wärmeaustauschkoeffizienten für die meisten Reaktionen keine Rolle [46].

Zur Vermessung der Reaktionskinetik an einem Dreiphasensystem, wie der Hydrierung von Phenolen in einem Solvens, müßte eine kontinuierlich betriebene Rührkesselapparatur bei

Verwendung eines Suspensionskatalysators das optimale Instrument darstellen. Ein solcher Reaktor weist, ohne einen Kreislauf realisieren zu müssen, von vornherein das Verweilzeitverhalten eines Rührkessels auf und nutzt die literaturbekannt guten Katalysatorwirkungsgrade und Wärmeübergangskoeffizienten der feinkörnigen Katalysatoren. Erstrebenswert dabei wäre jedoch, den Kontakt im Reaktor zu belassen, um ein eventuelles Anfahrverhalten des Katalysators und Desaktivierungserscheinungen verfolgen zu können. Bei stationärem Betrieb einer solchen Apparatur kann die Reaktionsgeschwindigkeit unmittelbar nach Gleichung (2.1) aus der Konzentrationsdifferenz zwischen Feedvolumenstrom \dot{V}_0 und Produktstrom \dot{V}_e berechnet werden.

$$r_{m,i} = -\frac{\dot{n}_{i,0} - \dot{n}_{i,e}}{m_K} = -\frac{\dot{V}_{i,0}c_{i,0} - \dot{V}_{i,e}c_{i,e}}{m_K} \quad (2.1)$$

Aufgrund der Stationarität der kontinuierlich betriebenen Rührkesselapparatur können die Reaktionsgeschwindigkeiten $r_{m,i}$ mit der jeweiligen Konzentration $c_{i,e}$ im Produktstrom korreliert werden. Die Zusammensetzung des Produktstroms bildet nämlich bei Vorliegen idealen Rührkesselverhaltens exakt die im Reaktor vorliegenden Konzentrationsverhältnisse ab.

Abbildung 2.27 zeigt den schematischen Aufbau einer kontinuierlich betriebenen Rührkesselapparatur für die Flüssigphasenhydrierung an einem Suspensionskatalysator. Einen zentralen Punkt stellt bei Verwendung des feinkörnigen Kontaktes die Lösung der Filtrationsproblematik dar.

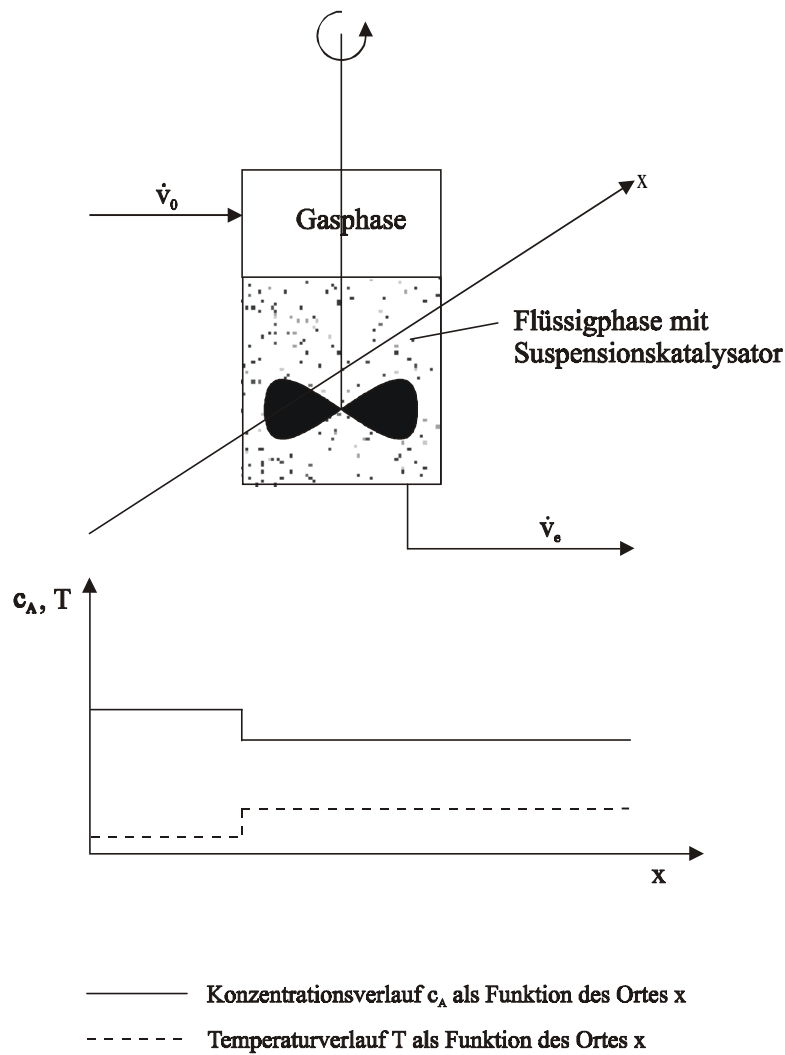


Abb. 2.27: Konzentrations- und Temperaturverlauf für einen kontinuierlich betriebenen Autoklaven (Katalysator verbleibt im Reaktor).

2.5.1 Entwicklung eines geeigneten Filters für kontinuierlich betriebene Hydrierungen an einem Palladium-Kohle-Suspensionskatalysator

Aktivkohle-geträgerte Katalysatoren weisen typische Korngrößenverteilungen von kleiner 1 bis etwa 100 μm auf. Daher kam von vornherein lediglich die Verwendung eines Filtermaterials in Frage, dessen Filterporen kleinere Durchmesser als die minimal vorhandene Partikelgröße hat. Zudem muß die Filtermatrix so beschaffen sein, daß sie sowohl Inertheit gegenüber dem Lösungsmittel bei Temperaturen größer 100 °C und eine hinreichend hohe Form- und Druckbeständigkeit aufweist.

Den gestellten Anforderungen werden Sintermetallfritten gerecht. Diese sind in unterschiedlichen und relativ genau definierten Porositäten hinunter bis zu $0,2\ \mu\text{m}$ kommerziell erhältlich und erfüllen bei entsprechender mechanischer Stabilisierung alle genannten Forderungen.

Hergestellt werden solche Materialien durch kontrolliertes Sintern eines Granulats der zugrundeliegenden Metallegierung unter Wasserstoffatmosphäre.

Durch die Verwendung unterschiedlicher Schablonen, in denen das Metallgranulat für den Verbackungsprozeß vorgeformt wird, kann das Filtermaterial in verschiedenen Formen als Platte, Hülse oder Rohr hergestellt werden.

Die Bildung eines Filterkuchens auf der Sintermetallfritte würde unausweichlich zu einer Herabsetzung der Filtrationsleistung führen und eine schlechte manuelle Regelbarkeit des Produktstroms nach sich ziehen. Um den Aufbau einer Feststoff-Schicht zu vermeiden, wurde es als günstig angesehen, die Filterfläche, eingebettet in einem Chasis, knapp unter der Basis des Begasungsrührers anzubringen. Abbildung 2.28 zeigt diese Anordnung schematisch.

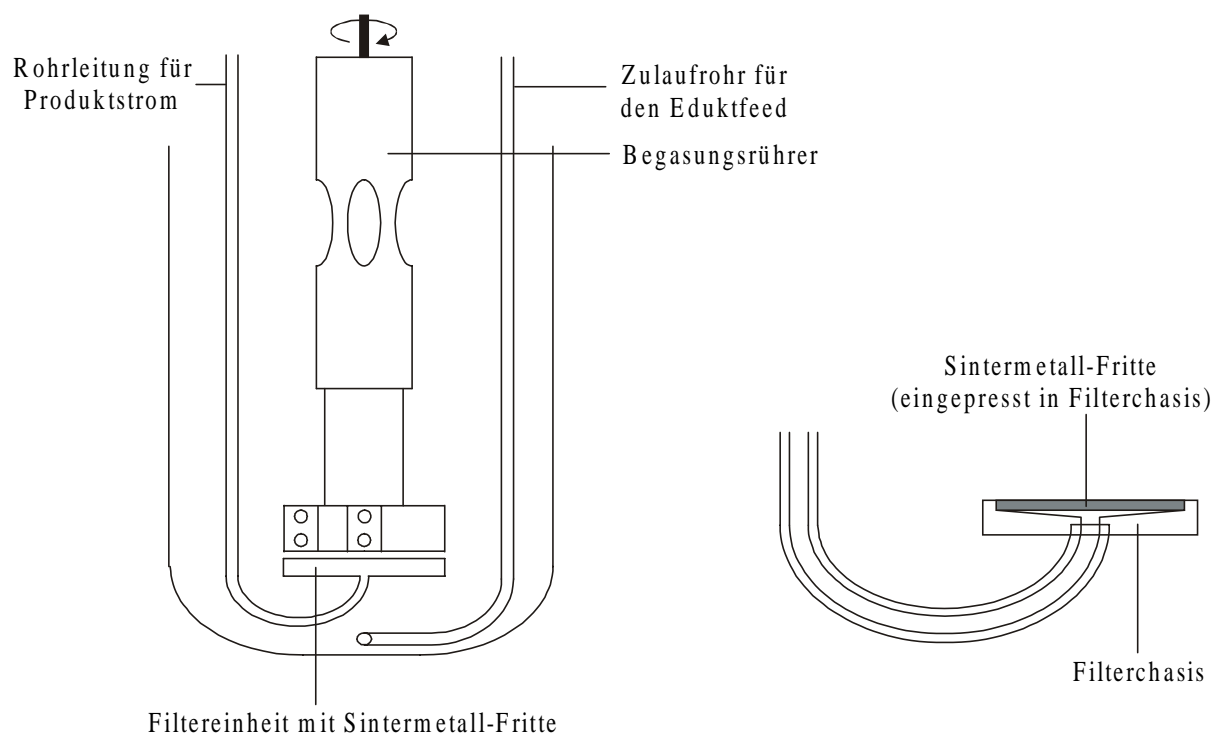


Abb. 2.28: Schema zur Montage des Filterchasis unter der Basis des Begasungsrührers (links) und zur Konstruktion des Filters (rechts).

An der in Abbildung 2.28 gezeigten Anordnung wurden unter Verwendung einer $0,2\ \mu\text{m}$ -Sintermetallfritte sämtliche, im folgenden beschriebene Versuche zur Filtrationsleistung durchgeführt. Eine Suspension von 2 g Palladium-Kohle in 100 mL Wasser wurde im 300 mL- Autoklaven bei Raumtemperatur 10 min gerührt. Dann wurde bei einem Differenzdruck von 5 bar Stickstoff der mit dem Filter verbundene Absperrhahn 30 s geöffnet und der resultierende Filtratstrom in einem Auffanggefäß gesammelt und ausgewogen. Anschließend wurde das Filtrat wieder in den Reaktor eingefüllt und der nächste Filtrationsversuch gestartet. Abbildung 2.29 zeigt die experimentell an der Palladium-Kohle-Suspension gefundene Abnahme des Filtratvolumenstroms in Abhängigkeit vom Filtrationszyklus.

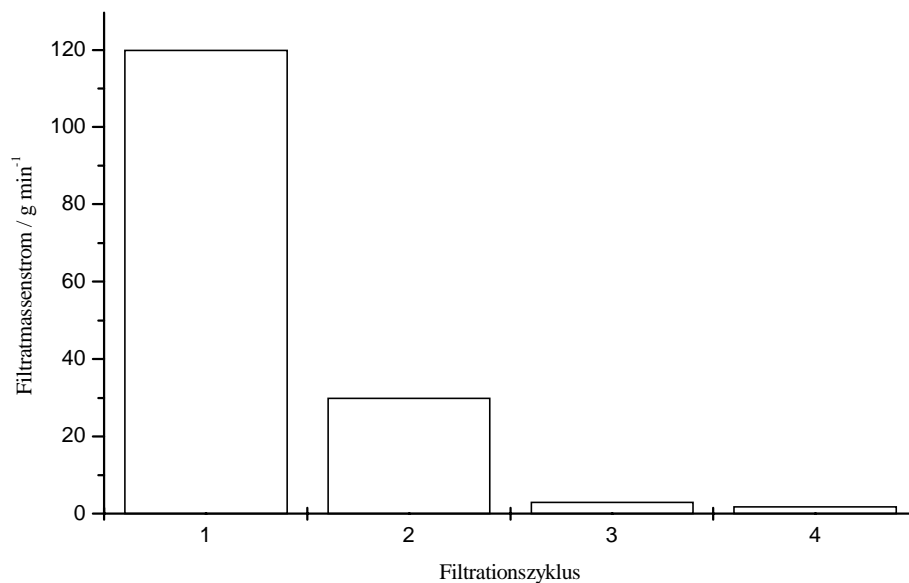


Abb. 2.29: Filtratvolumenstrom als Funktion des Filtrationszyklus.

Versuchsbedingungen: 2 g Palladium-Kohle in 100 mL Wasser; Raumtemperatur; Differenzdruck 5 bar Stickstoff; Filtrat klares, katalysatorfreies Wasser; $0,2\ \mu\text{m}$ -Sintermetall; Filterfläche $1,1\ \text{cm}^2$.

Wie eine optische Analyse mit dem bloßen Auge zeigte, wies die Sintermetallfläche (Porosität $0,2\ \mu\text{m}$) des Filters keinen Filterkuchenaufbau auf. Lediglich ein feiner Grauschleier hatte sich auf der Filterfläche niedergeschlagen. Es war zu vermuten, daß dieser anhaftende Feinstanteil der Katalysatorkohle für das beobachtete Nachlassen des Filtratvolumenstroms verantwortlich sein mußte.

Durch Behandlung mit Ultraschall ließ sich die Feinstpartikelanhaftung von der Filteroberfläche beseitigen und isolieren. Nach Abtragen der Ablagerung zeigte die Sintermetallfritte wieder die anfänglich meßbare Filtrationsleistung.

Bei Vergrößerung der erhaltenen Partikelprobe an einem Lichtmikroskop mit einer minimalen Auflösung von $0,5\ \mu\text{m}$ konnten die die Filtrationsleistung herabsetzenden Katalysatorteilchen nicht ausgemacht werden. Daraus ist zu schließen, daß die betreffenden Feststoffteilchen ausschließlich Durchmesser von kleiner $0,5\ \mu\text{m}$ aufweisen.

Diese ersten Versuche zur Filtrationsproblematik zeigten also, daß es möglich sein müßte, hohe konstante Filtratvolumenströme zu erhalten, wenn es gelingt, den Feinstpartikelanteil aus der eingesetzten Palladium-Kohle zu entfernen.

Das Verfahren der Wahl zur Beseitigung des Feinstanteils aus der Palladium-Kohle, nämlich die Windsichtung in einem Zyklon, war nicht ohne weiteres möglich. Daher wurde alternativ dazu versucht, die die Filtration störenden Partikel durch ein Sedimentationsverfahren aus dem Katalysatorgut zu beseitigen.

Eine Suspension von 20 g der Palladium-Kohle wurde in 1 L Wasser aufgeschlämmt und der Überstand nach einer Sedimentationsdauer von 10 min vom Sedimentkörper dekantiert. Diese Prozedur wurde insgesamt fünfmal durchgeführt.

An dem durch Sedimentation vom feinkörnigen Anteil befreiten Katalysatormaterial wurde die in Abbildung 2.30 gezeigte Abhängigkeit des Filtratvolumenstroms vom Filtrationszyklus erhalten.

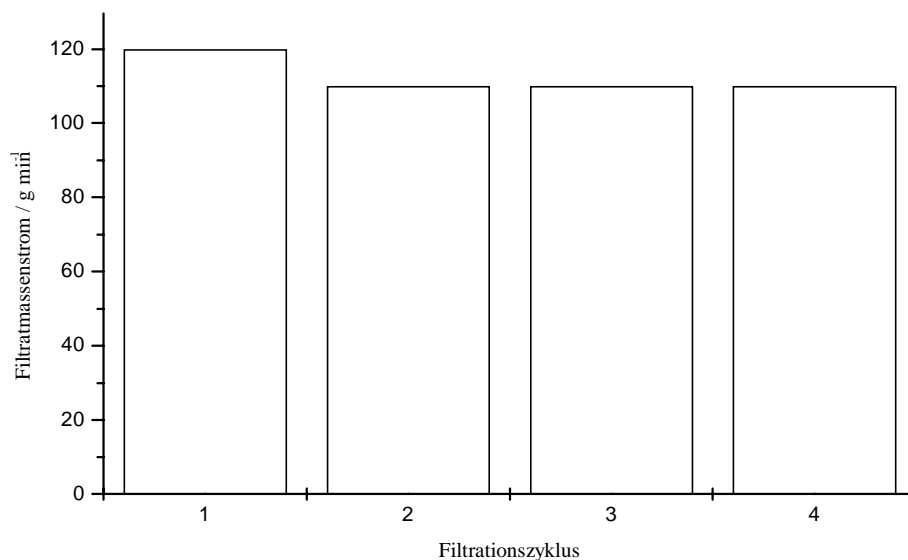


Abb. 2.30: Filtratvolumenstrom als Funktion des Filtrationszyklus bei Einsatz der durch Sedimentation vom Feinstanteil befreiten Palladium-Kohle.

Versuchsbedingungen: 2 g Palladium-Kohle in 100 mL Wasser; Raumtemperatur; Differenzdruck 5 bar Stickstoff; Filtrat klares, katalysatorfreies Wasser; $0,2\ \mu\text{m}$ -Sintermetall; Filterfläche $1,1\ \text{cm}^2$.

Bei Verwendung einer vom Feinstanteil befreiten Katalysatorkohle ist es demnach an einer 0,2 μm -Sintermetallfritte möglich, einen konstanten Produktstrom zu filtrieren. An dem konstruierten Filteraggregat kommt es somit zu keiner Bildung eines Filterkuchens auf der Filterfläche oder einer Verstopfung der Filterporen.

Inzwischen bietet der Katalysatorhersteller der Palladium-Kohle einen identischen Typ an, bei dem die Aktivkohle vor Belegung mit dem Edelmetall durch Windsichtung weitestgehend von Partikelgrößen kleiner 1 μm befreit wird. Die an dieser Palladium-Kohle gefundenen Filtratvolumenströme sind in Abbildung 2.30 gezeigt.

Nun war zu untersuchen, ob sich der Einbau des Filterchasis im Reaktor negativ auf die Suspendierbarkeit des verwendeten Katalysators auswirkt oder aber signifikante Totvolumina im Reaktionsvolumen erzeugt. Zu diesem Zweck wurde die Batch-Hydrierung des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenols einmal ohne und einmal bei Vorhandensein des Filters im Autoklaven durchgeführt.

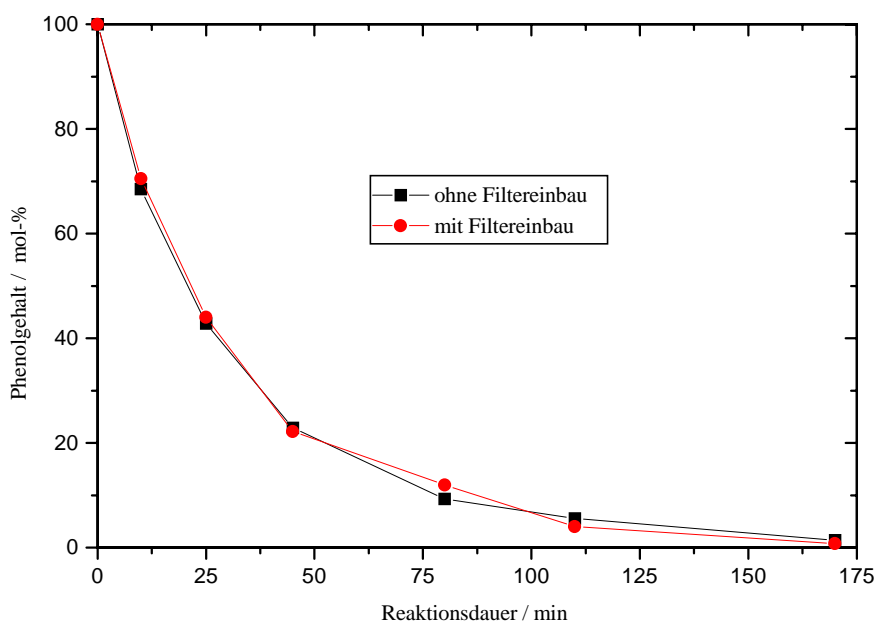


Abb. 2.31: Phenolderivatgehalte als Funktion der Reaktionszeit für Apparatur mit und ohne Filtereinbau.

Reaktionsbedingungen:

Wasserstoffdruck: 5 bar

Reaktionstemperatur: 110 °C

Lösungsmittel: 100 mL o-Xylol

Substrat: 10 g 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol

Katalysator: 0,75 g Palladium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g), Sodagehalt 10 % (g/g)

Der Vergleich der Konzentrationsverläufe für beide Versuche sollte eine Aussage ermöglichen, ob sich der Einbau des Filterchasis negativ auf die Reaktionsgeschwindigkeit auswirkt und diese womöglich verfälscht. Da die erhaltenen, in Abbildung 2.31 aufgezeigten Konzentrations-Zeit-Diagramme nahezu denselben Verlauf aufweisen, ist von einer Beeinträchtigung der Reaktion durch die Montage der Filtereinheit in den Reaktor nicht auszugehen.

2.5.2 Beschreibung der Apparatur zur Hydrierung im kontinuierlichen Betrieb

Der Aufbau der Versuchsanlage zur Vermessung der Kinetik der Flüssigphasenhydrierung des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl-)phenols, wie in Abbildung 2.32 gezeigt, läßt sich in vier Baugruppen unterteilen:

- 1) Feedseite bestehend aus Eduktvorlage, Dosierpumpe und Doppelmantelbegleitheizung
- 2) Reaktor mit Filtereinheit
- 3) Produktseite mit Feindosierventilanordnung und Produktvorlage
- 4) Gasversorgung mit Wasserstoffvorratsbehälter.

Das in dieser Arbeit eingesetzte Phenolderivat weist eine schlechte Löslichkeit im Lösungsmittel o-Xylol bei Raumtemperatur auf. Daher muß das Eduktlösungsgefäß, um Feed-Konzentrationen bis zu $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ vorlegen zu können, auf 80°C beheizbar und mit einem Rührer ausgestattet sein. Die verwendete Dosierpumpe arbeitet nicht-selbstansaugend; deshalb muß der Eduktvorratsbehälter zudem mit Drücken von 1-2 bar beaufschlagt werden. Die Eduktvorlage mit einem Fassungsvermögen von drei Litern wurde den Anforderungen gemäß für Temperaturen von 80°C und einen Maximaldruck von 3 bar ausgelegt (Werkstoff 1.4711). Der Vorlagebehälter ist mit einer Berstscheibe ($>3 \text{ bar}$) gegen Überdruck abgesichert. Das Beheizen und das Rühren der Feedlösung wird mit einem Magnetrührer mit Heizplatte bewerkstelligt. Über ein Regel-Kontaktthermometer, dessen Meßfühler in der Temperaturfühlerhülse des Vorratsbehälters zu liegen kommt, wird die Temperatur des Feeds geregelt. Um den zeitlichen Verlauf des Feed-Massenstroms verfolgen zu können, stehen der Magnetrührer und der Vorratsbehälter auf einer Waage.

Über einen Wasserbadthermostaten werden sowohl die Leitungen von Vorratsbehälter zu Pumpe und von Pumpe zu Reaktor sowie der Pumpenkopf mit 90 °C heißem Wasser im Gegenstrom beheizt, um ein Auskristallisieren des schlecht-löslichen Edukts zu verhindern.

Die verwendete Dosierpumpe der Firma Orlitta kann gängige organische Lösungsmittel mit Temperaturen von bis zu 135 °C in Überdrücke bis zu 500 bar hineinfördern. Der gewünschte Volumen- bzw. Massenstrom kann über die Hublänge und die Hubfrequenz eingestellt werden. Die Regelung der Hubfrequenz wird mittels eines Potentiostats bewerkstelligt, die der Hublänge über ein Handrad.

Die Temperatur im 300 mL-Autoklav der Firma Premex wird über die Premex-Regeleinheit geregelt. An dieser wird auch die Rührgeschwindigkeit des Begasungsrührers eingestellt.

Über den Sintermetallfilter gewinnt man den katalysatorfreien Produktstrom, dessen Größe durch zwei in Serie geschaltete Feindosierventile reguliert wird. Der Produktvorlagebehälter steht ebenso wie der Eduktvorrat auf einer Waage, um den Produktmassenstrom kontrollieren und gegebenenfalls nachregeln zu können. Eine Nachjustierung der Feindosierventile war jedoch im Verlauf der durchgeführten Versuche nur selten nötig.

Der Wasserstoff wird in einer Vorratsflasche mit Manometer vorgelegt und über einen Domdruckregler auf den gewählten Arbeitsdruck reduziert. Zudem besitzt der Autoklav eine Stickstoffversorgung, die für das Inertisieren der Apparatur vor Beaufschlagung mit Wasserstoff benötigt wird.

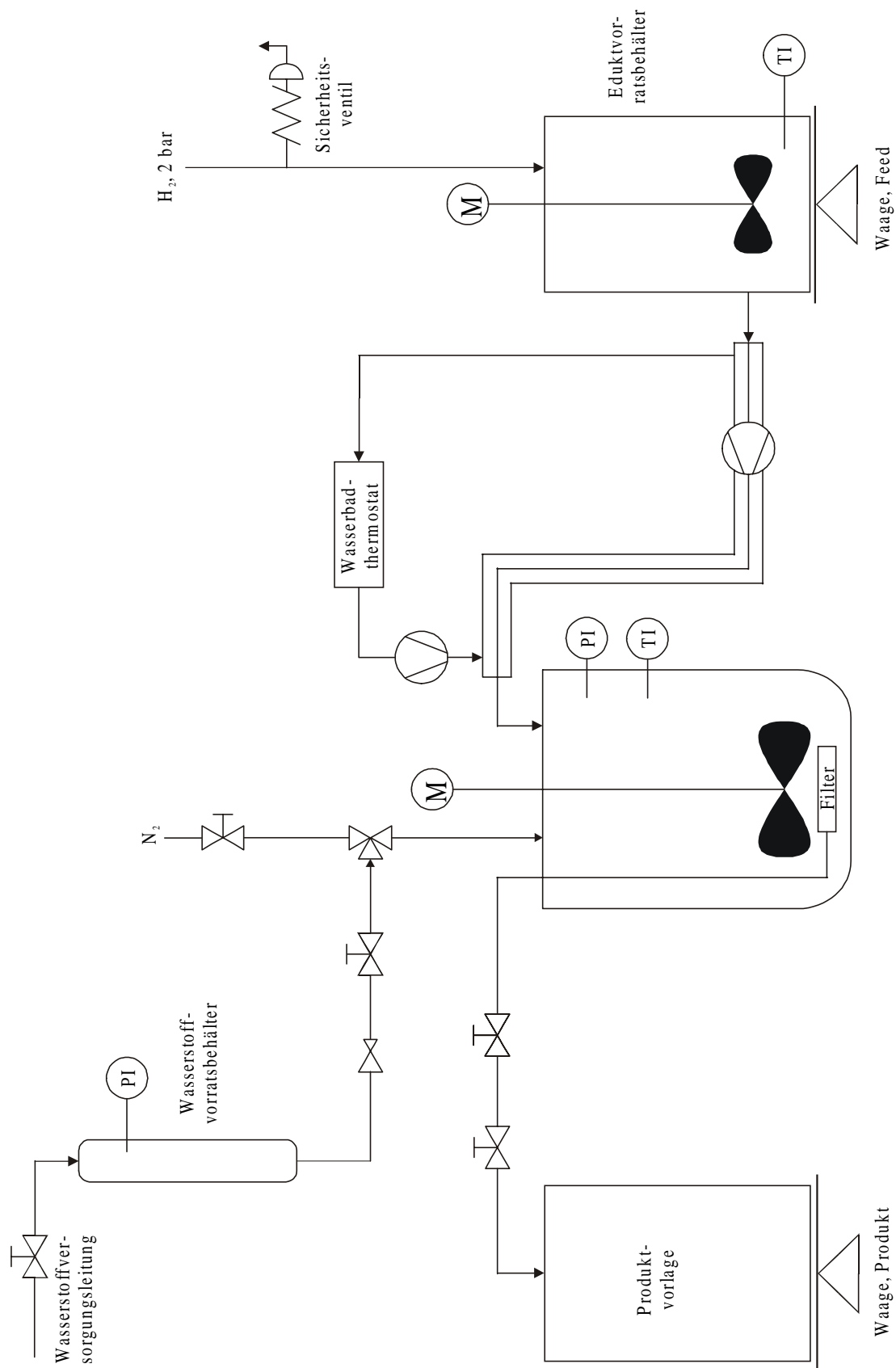


Abb. 2.32: Kontinuierlich betriebene Apparatur zur Vermessung der Kinetik einer Flüssigphasen-Hydrierung an einem Suspensionskatalysator.

2.5.3 Verweilzeitverhalten des Reaktors

In einem idealen kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor liegen aufgrund vollständiger Rückvermischung des Reaktorinhalts keine Konzentrations- und Temperaturgradienten vor. Die Idealität einer solchen Apparatur kann durch Bestimmung der Verweilzeit-Charakteristik überprüft werden. Die mittlere Verweilzeit τ für diesen Reaktortyp kann nach Gleichung (2.2) als Quotient aus Reaktionsvolumen V_R und eingestelltem Volumenstrom \dot{v} berechnet werden.

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{v}} \quad (2.2)$$

Zur Überprüfung auf Vorliegen eines Idealreaktors stehen zwei verschiedene Methoden zur Auswahl: Die Stoß- und die Verdrängungsmarkierung.

Das Verweilzeit-Verhalten des in dieser Arbeit verwendeten Autoklaven wurde durch die letztgenannte Verdrängungs-Methode untersucht. Hierzu wurde in den Feed-Vorratsbehälter eine Lösung des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-cyclohexanons in o-Xylol vorgelegt und auf 80 °C erwärmt. Zuvor wurde der Reaktor (Füllstand 150 mL) mit dem reinen Lösungsmittel aufgefüllt. Nachdem der unter 5 bar Stickstoff stehende Reaktor eine Innentemperatur von 125 °C erreicht hatte, wurde die Verweilzeitmessung durch Starten der Pumpe und Öffnen des Absperr-Kugelventils auf der Produktseite gestartet. Zu verschiedenen Zeitpunkten wurden Proben des Produktstromes genommen und gaschromatographisch die jeweiligen Peakflächen des als Markierungssubstanz eingesetzten Cyclohexanonderivats vermessen. Diese sind ein direktes Maß für den Anteil der quasi markierten Volumenelemente des Reaktorfeeds, die ab dem Zeitpunkt $t = 0$ dem Reaktor zugeführt werden und diesen entsprechend der vorliegenden Verweilzeitcharakteristik wieder verlassen.

Eine mathematische Behandlung der Verweilzeit-Summenfunktion $F(t)$ für einen idealen kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor als Funktion der variabel einstellbaren mittleren Verweilzeit τ führt zu folgendem Ausdruck:

$$F(t) = 1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)}. \quad (2.3)$$

Die Auswertung der Verdrängungsmarkierung erfolgt derart, daß die als Funktion der Versuchsdauer erhaltenen Peakflächen der Markierungssubstanz durch die dem Reaktorfeed

eigene, und somit für den Produktstrom maximale Cyclohexanon-Peakfläche dividiert werden. Die Auftragung dieser Quotienten über die Zeit ergibt die für die untersuchte Apparatur gültige Verweilzeit-Summenkurve.

Durch Vergleich der im Versuch ermittelten $F(t)$ -Werte mit dem gemäß Gleichung (2.3) gegebenen Idealverlauf der Verweilzeit-Summenkurve, kann nun eine Aussage über die Idealität oder aber auch Nicht-Idealität des verwendeten Autoklaven getroffen werden.

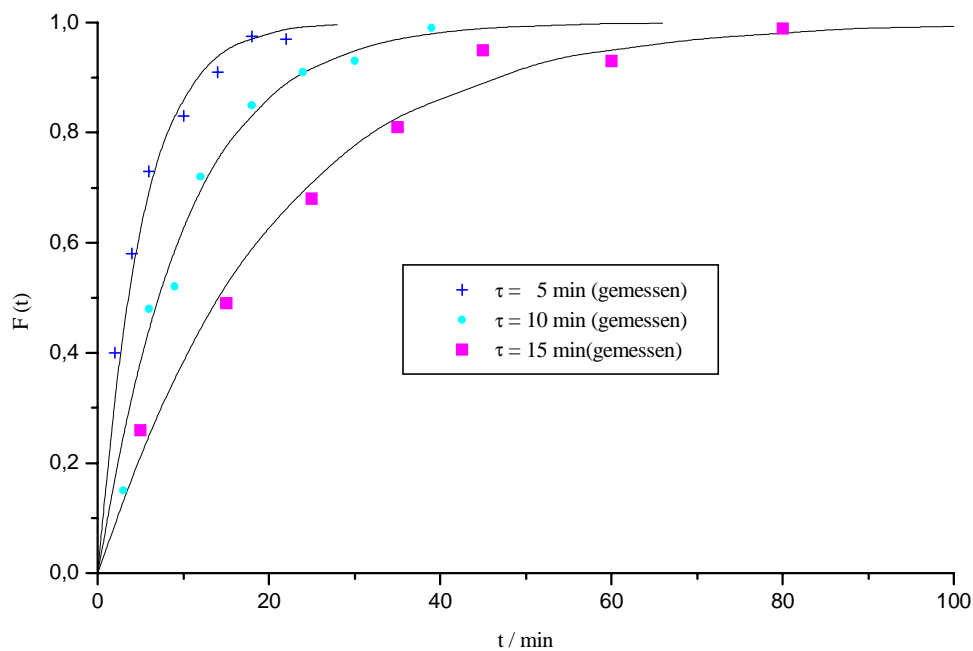


Abb. 2.33: Ergebnisse der durchgeführten Verdrängungsmarkierungen.

Die experimentell erhaltenen $F(t)$ -Werte weisen für die drei untersuchten mittleren Verweilzeiten von 5, 10 und 15 Minuten bei Rührgeschwindigkeiten von 1200 min^{-1} eine gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Verlauf der Verweilzeit-Summenfunktionen auf. Es kann davon ausgegangen werden, daß der kontinuierlich betriebene Autoklav für Volumenströme bis zu 30 mL min^{-1} ein ideales Betriebsverhalten zeigt. Durch vollständige Rückvermischung des Reaktorinhalts entstehen demnach keine Konzentrations- und Temperaturgradienten im Reaktor.

2.6 Phasentransferproblematik und Porendiffusionshemmung

Bei heterogen-katalysierten Reaktionen wie der hier untersuchten Flüssigphasenhydrierung an einem Aktivkohleträgerkontakt ist die eigentliche chemische Umsetzung auf der Oberfläche des Katalysators durch Transportprozesse überlagert [47].

Der gasförmig vorgelegte Wasserstoff muß zuerst in der Flüssigphase absorbiert und von dort an die Oberfläche der Palladium-Kohle adsorbiert werden, bevor die Anlagerung an das zu hydrierende Substrat erfolgen kann.

Die Phenolmoleküle müssen ebenfalls aus der Lösung an die Katalysator-Oberfläche adsorbieren. Bei porösen Katalysatoren ist die Diffusion der Edukte und Produkte im Korn ein weiterer auftretender Stofftransportprozeß.

Die gebildeten Produkte müssen abschließend desorbieren, durch das Porensystem des Katalysatorträgermaterials an die externe Oberfläche diffundieren und in die Flüssigphase wandern.

Für den Gasbereich und die Bulk-Flüssigkeit können aufgrund idealer Vermischung uniforme Konzentrationen angenommen werden. An der Gas-Flüssig- und Flüssig-Fest-Phasengrenze bilden sich dagegen nach dem Zweifilmmmodell [48] stationäre Grenzfilme aus. Konvektion spielt in den Filmschichten keine Rolle, der Stofftransport über die Phasengrenzen erfolgt rein durch Diffusion. Die resultierenden Stofftransportgeschwindigkeiten sind durch die Konzentrationsgradienten im Grenzfilm bestimmt.

Bei heterogen-katalysierten Umsetzungen bestimmt der langsamste Schritt die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit. Für kinetische Messungen an solchen Systemen besteht daher die Gefahr, daß die Umsetzungsgeschwindigkeit durch Stofftransportlimitation verfälscht ist.

Das Vorliegen einer physikalischen Drosselung der Reaktionsgeschwindigkeit kann zur Folge haben, daß eine falsche, von den tatsächlichen Werten abweichende Reaktionsordnung bezüglich eines (oder mehrerer) Reaktanten ermittelt wird.

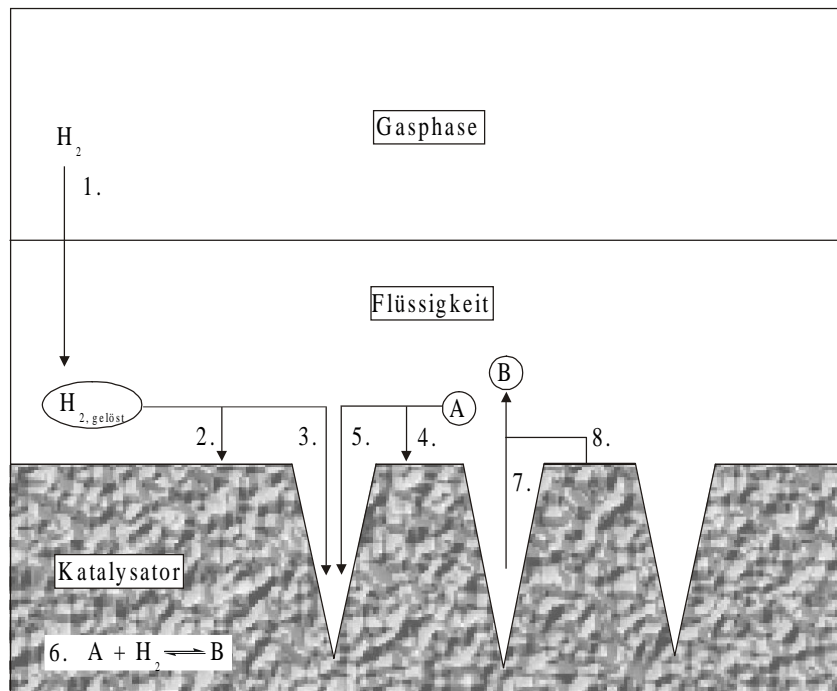


Abb. 2.34: Schematische Wiedergabe der verschiedenen an einer Flüssigphasen-Hydrierung beteiligten Prozesse.

- 1.) Absorption des Wasserstoffs über die Gas-Flüssig-Phasengrenze
- 2.) Adsorption des gelösten Wasserstoffs an der äußeren Katalysator-Oberfläche
- 3.) Porendiffusion des Wasserstoffs im Inneren des porösen Katalysators
- 4.) Adsorption des in Lösung vorliegenden Edukts A an der äußeren Katalysator-Oberfläche
- 5.) Porendiffusion des Edukts A
- 6.) Chemische Reaktion des Edukts A mit Wasserstoff zu Produkt B
- 7.) Porendiffusion von Produkt B aus dem porösen Kontakt hinaus
- 8.) Desorption von Produkt B von der äußeren Katalysator-Oberfläche in die Lösung

Bei Vorhandensein einer Stofftransportlimitation erhält man nicht nur verglichen zum intrinsischen Fall reduzierte Reaktionsgeschwindigkeiten; sind zudem die hieraus abgeleiteten Reaktionsordnungen fehlerhaft, kann das Resultat die Annahme eines falschen Reaktionsmodells sein.

Je nach Art der Stofftransporthemmung ergeben sich unterschiedliche Konzentrationsprofile im Dreiphasensystem. Abbildung 2.35 zeigt schematisch die vier Szenarien mit dem jeweiligen, zugehörigen Konzentrations-Ortskoordinaten-Profil [47].

Dabei kann für Reaktionsordnungen größer null das Verhältnis der resultierenden Konzentrationen am Katalysator für die verschiedenen Fälle gleich dem Verhältnis der effektiv meßbaren Reaktionsgeschwindigkeiten gesetzt werden.

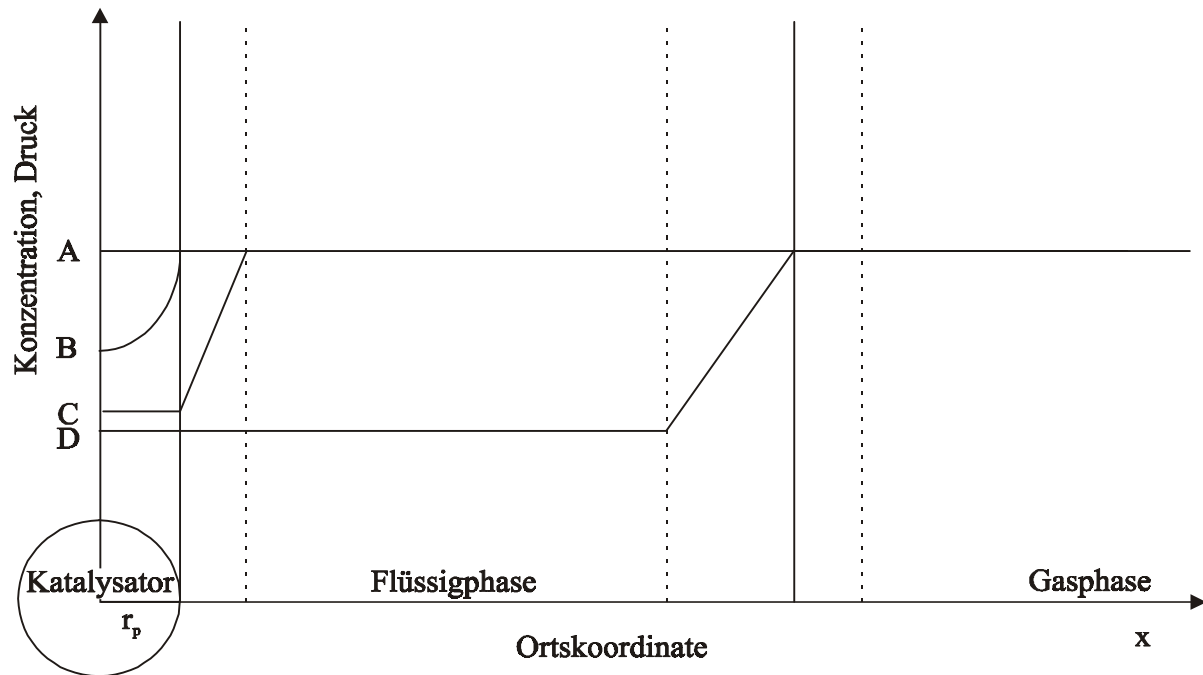


Abb. 2.35: Konzentrationsprofile eines Edukts für intrinsische Reaktion und die stofftransportlimitierten Fälle (schematisch) [47]. Erläuterungen siehe Text.

Die vier unterscheidbaren Fälle sind im einzelnen:

1.) Kinetisch kontrollierte Reaktion (Fall A):

Die Umsetzung der Reaktanten ist langsam verglichen mit den vor- und nachgeschalteten Stofftransportprozessen über die Phasengrenzen und im Katalysatorkorn.

Für diesen Fall läßt sich die effektiv meßbare Reaktionsgeschwindigkeit folgendermaßen quantifizieren:

$$r_{\text{eff}} = k m_K c_s^n \quad (2.4)$$

Die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit r_{eff} ergibt sich als Produkt aus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k , der eingesetzten Katalysatormasse m_K und der Konzentration c_s des jeweiligen Substrates an der Katalysatoroberfläche. Durch den Exponenten n wird die Reaktionsordnung des Eduktes berücksichtigt.

2.) Porendiffusionshemmung (Fall B):

Die Diffusion mindestens eines Reaktionspartners im porösen Katalysator ist langsamer als dessen Verbrauch durch die chemische Reaktion. Dies führt zu einer Verarmung dieses Eduktes in Richtung Kornzentrum. Anders als im Fall der kinetisch kontrollierten Reaktion resultieren Katalysatorwirkungsgrade kleiner eins. Die Stofftransportgeschwindigkeiten über die Phasengrenzen dagegen sind schnell im Vergleich zur Reaktion. Die Abweichung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit vom intrinsischen Fall wird durch Multiplikation mit dem Katalysatorwirkungsgrad η_{int} berücksichtigt:

$$r_{eff} = \eta_{int} k m_K c_s^n \quad (2.5)$$

3.) Stofftransporthemmung durch den Flüssig-Fest-Stoffdurchgang (Fall C):

Die Reaktion verbraucht mindestens einen Reaktanten schneller als dieser durch den diffusionskontrollierten Stofftransport über die Flüssig-Fest-Phasengrenze an die Katalysatoroberfläche nachgeliefert werden kann. Es liegt eine phasentransferlimitierte Umsetzung vor.

Der vorgeschaltete Transport gasförmiger Reaktanten in die Flüssigphase ist schnell im Vergleich zum Flüssig-Fest-Übergang und trägt nicht zur Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit bei.

Wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Transport des Substrates über die Flüssig-Fest-Phasengrenze bestimmt, so ist r_{eff} nach dem Zweifilm-Modell von Lewis und Whitman [48] gegeben durch:

$$r_{eff} = k_{ls} a_{ls} (c_l - c_s) \quad (2.6)$$

Die Transportgeschwindigkeit ist gleich dem Produkt aus Stoffübergangskoeffizient k_{ls} , der Flüssig-Fest-Phasengrenzfläche a_{ls} , die in guter Näherung der geometrischen Oberfläche des

Katalysators gleichgesetzt werden kann, und der Konzentrationsdifferenz ($c_l - c_s$) des Substrates in den beiden Phasen.

4.) Stofftransporthemmung durch den Gas-Flüssig-Übergang (Fall D):

Die effektiv meßbare Reaktionsgeschwindigkeit wird bestimmt und letztlich limitiert durch die geringe Geschwindigkeit, mit der einer oder mehrere der gasförmigen Reaktanten in der Flüssigphase absorbiert werden.

Die resultierende Reaktionsgeschwindigkeit berechnet sich für diesen Fall nach Gleichung (2.7), die die Geschwindigkeit des Transfers des in der Gasphase vorliegenden Edukts in die Flüssigphase beschreibt, zu:

$$r_{eff} = k_{gl} a_{gl} (c_l^* - c_l) \quad (2.7)$$

Die den Stofftransport treibende Konzentrationsdifferenz wird mittels der für die Einstellung des Absorptionsgleichgewichts resultierenden Sättigungskonzentration c_l^* formuliert.

Um die unverfälschten Geschwindigkeiten der chemischen Oberflächenreaktionen zu vermessen, die sogenannte Mikrokinetik, muß gewährleistet sein, daß die oben aufgeführten seriell geschalteten physikalischen Stofftransportprozesse schnell im Vergleich zur eigentlichen chemischen Umsetzung sind.

Für eine Beurteilung, der im untersuchten Reaktionssystem vorliegenden Verhältnisse, stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung. Der Einfluß und das Ausmaß von Stofftransportphänomenen auf die experimentell bestimmte Kinetik einer Flüssigphasen-Hydrierung kann mit Hilfe von Kalkulationen und alternativ durch experimentelle Tests abgeschätzt werden.

2.6.1 Einfluß des Gas-Flüssig-Stofftransports auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Für einige Rührertypen existieren Korrelationen zur Berechnung des Gas-Flüssig-Stoffübergangskoeffizienten, wie beispielsweise die von Yagi und Yoshida [49] für den Turbinenrührer. Eine solche Korrelation für den Betrieb eines Begasungsrührers ist leider nicht literaturbekannt. Der Einfluß der Absorptions- auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit in einem Dreiphasensystem kann aber experimentell leicht durch

Messung der Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Rührgeschwindigkeit bestimmt werden.

Eine Erhöhung der Rührgeschwindigkeit führt zu einer Vergrößerung der Gas-Flüssig-Grenzfläche und im Fall des Begasungsrührers zu einem vergrößerten Gas-Hold-Up. Zudem kommt es hierbei zu einer Reduzierung des Grenzfilms.

Liegt nun eine durch Gas-Flüssig-Phasentransfer limitierte Reaktion vor, so ist mit der Drehzahlerhöhung des Rührers -gleich welcher Konstruktionsart dieser ist- durch die zunehmende Stoffaustauschfläche eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten. Nimmt dagegen ab einer unteren kritischen Rührgeschwindigkeit die meßbare Verbrauchsgeschwindigkeit einer gasförmig vorliegenden Eduktkomponente nicht weiter zu, so kann davon ausgegangen werden, daß der Stoffdurchgang aus der Gas- in die Flüssigphase oberhalb dieser Marke ohne limitierende Bedeutung für eine kinetische Messung ist.

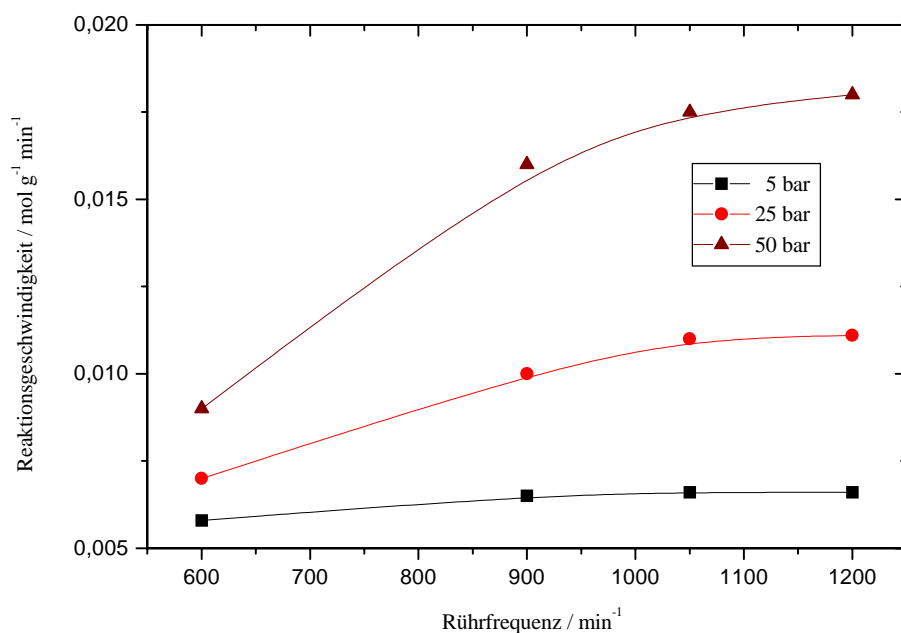


Abb. 2.36: Verbrauchsgeschwindigkeit des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenols als Funktion der Rührergeschwindigkeit.

Reaktionsbedingungen:

Reaktionstemperatur: 110 °C

Lösungsmittel: o-Xylol

Substrat: 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol

Katalysator: Palladium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g), Soda-Gehalt 10% (g/g)

Für größeren Arbeitsdruck erreicht die Phenol-Verbrauchsgeschwindigkeit erst bei höheren Rührerfrequenzen den konstanten Maximalwert.

Festzuhalten ist: Für die maximal in dieser Arbeit eingesetzte Katalysatormasse von 0,8 g der modifizierten Palladium-Kohle ist ab Rührgeschwindigkeiten von etwa 1100 min^{-1} für den Druckbereich 0 bis 50 bar eine Limitation der Reaktionsgeschwindigkeit durch den Gas-Flüssig-Stofftransport des Wasserstoffs auszuschliessen. Ab dieser kritischen Größe ist die Absorptionsgeschwindigkeit des gasförmigen Wasserstoffs schneller als der Verbrauch durch die heterogen-katalysierte Oberflächenreaktion.

Eine weitere Abschätzung der Bedeutung des Gas-Flüssig-Stoffübergangs auf experimentell bestimmte Reaktionsgeschwindigkeiten erlaubt die Auftragung der reziproken Wasserstoff-Verbrauchsgeschwindigkeit über die reziproke Katalysatormasse. Faßt man die Gleichungen (2.4) bis (2.7) zusammen, resultiert folgender Ausdruck:

$$r_{eff} = \frac{c_l^*}{\frac{1}{k_{gl} \cdot a_{gl}} + \frac{1}{k_{ls} \cdot a_K} + \frac{1}{\eta_{int} \cdot k \cdot m_K}} \quad (2.8)$$

In dieser Gleichung addieren sich die im Nenner, in Serie zueinander stehenden Einzelwiderstände zum Gesamtwiderstand der beobachtbaren Reaktionsgeschwindigkeit auf. Für die Oberfläche des Katalysators a_K kann in Gleichung (2.8):

$$a_K = \frac{6 \cdot m_K}{d_p \cdot \rho_K} \quad (2.9)$$

eingesetzt werden, wodurch man zu folgender Beziehung gelangt:

$$r_{eff} = \frac{c_l^*}{\frac{1}{k_{gl} \cdot a_{gl}} + \frac{d_p \cdot \rho_K}{6 \cdot k_{ls} \cdot m_K} + \frac{1}{\eta_{int} \cdot k \cdot m_K}} \quad (2.10)$$

Der erste Term des Nenners ist vom Gas-Flüssig-Stoffdurchgangskoeffizient k_{gl} und der zugehörigen Phasengrenzfläche a_{gl} abhängig. In die zwei restlichen Einzelwiderstandsterme

geht unter anderem die Katalysatormasse m_K ein. Eine Auftragung der reziproken Verbrauchsgeschwindigkeit des Wasserstoffs gegen die reziproke Katalysatormasse ergibt eine Gerade. Aus dem Schnittpunkt mit der Ordinate, ist es möglich, das Produkt aus Gas-Flüssig-Durchgangskoeffizient k_{gl} und der Gas-Flüssig-Grenzfläche a_{gl} zu ermitteln. Dieser Punkt entspricht in seiner Größe der vollständig durch den Gas-Flüssig-Transfer dominierten Reaktionsgeschwindigkeit bei Verwendung einer gegen unendlich gehenden Katalysatorbeladung. Für diesen hypothetischen Fall reagiert der gesamte in der Flüssigkeit gelöste Wasserstoff augenblicklich ab. Die Reaktion kann nur mit der Geschwindigkeit, mit der das Gas in die Lösung nachgeliefert wird, ablaufen. Diese Auftragung liefert sowohl für einen Wasserstoffarbeitsdruck von 5 bar als auch für den von 50 bar Geraden mit Ordinaten Schnittpunkten nahe dem Ursprung.

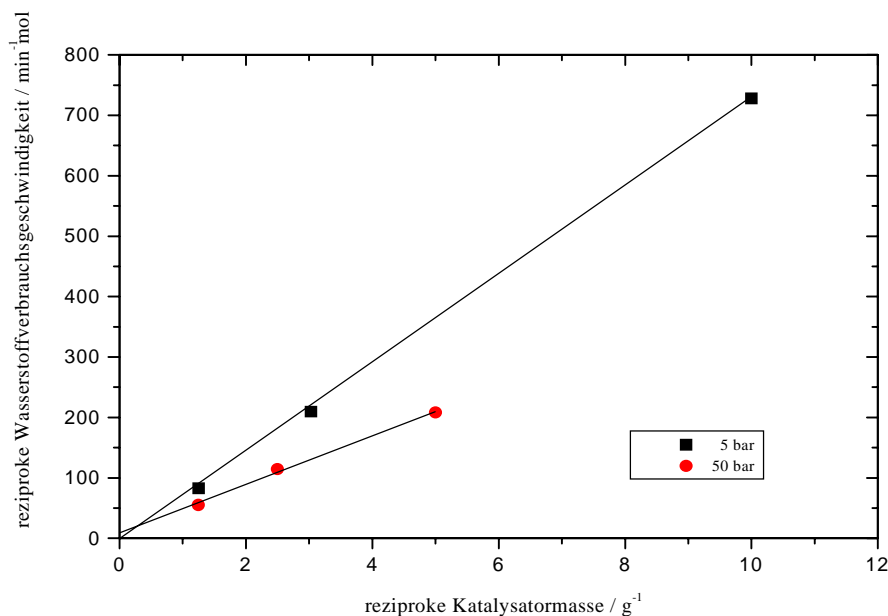


Abb. 2.37: Auftragung der reziproken Wasserstoffverbrauchsgeschwindigkeit als Funktion der reziproken Katalysatormasse.

Reaktionsbedingungen:

Reaktionstemperatur: 125 °C

Katalysator: Palladium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g),
Natriumcarbonat-belegt (10 % (g/g))

Die gefundene lineare Abhängigkeit in Abbildung 2.37 ist ein weiteres klares Indiz für die Insignifikanz der Gas-Flüssig-Wasserstofftransportrate auf die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten. Nach Roberts [47] sind kleine resultierende Ordinaten Schnittpunkte bei großen Steigungen der zugehörigen Geraden ein weiteres Positiv-

Kriterium, Gas-Flüssig-Stofftransportlimitation für das untersuchte Dreiphasensystem auszuschließen. Ein solcher Sachverhalt läßt sich wie aus Abbildung 2.37 hervorgeht auch für die Hydrierung des Phenolderivats ablesen.

2.6.2 Einfluß des Flüssig-Fest-Übergangs auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit

Nach Gleichung (2.10) ist der Flüssig-Fest-Stoffdurchgangskoeffizient k_{ls} in der Steigung der Geraden, die bei Auftragung der reziproken Reaktionsgeschwindigkeit gegen die reziproke Katalysatormasse resultiert, mitenthalten. Die Größe von k_{ls} kann jedoch nicht graphisch ermittelt werden, da die Geradensteigung auch von der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten beeinflusst wird. Nach Brian und Hales [50] läßt sich aber die Größe von k_{ls} für ein Slurry-Katalysatorsystem mittels folgender Korrelation berechnen:

$$\left(\frac{k_{ls} \cdot d_p}{D_i} \right)^2 = 16,0 + 4,84 \cdot N_{Pe}^{2/3} \quad (2.11)$$

Die hierin enthaltene dimensionslose Peclet-Zahl N_{Pe} ist definiert als:

$$N_{Pe} = \frac{d_p \cdot V_{ls}}{D_i} \quad (2.12)$$

Die binären Diffusionskoeffizienten der Reaktionspartner in der Flüssigkeit B sind experimentell nur aufwendig bestimmbar. Alternativ können D_{iB} -Werte mit der Korrelation von Wilke und Chang [51] abgeschätzt werden:

$$D_{iB} = 7,4 \cdot 10^{-10} \frac{(\phi \cdot M_B)^{0,5} \cdot T}{\mu_B \cdot V_i^{0,6}} [cm^2 s^{-1}] \quad (2.13)$$

ϕ : Lösungsmittel-abhängiger Assoziationsparameter; für o-Xylol gleich 1

V_i : molares Volumen [$cm^3 mol^{-1}$] der gelösten Spezies an deren Siedepunkt

M_B : Molmasse des Lösungsmittels [$g mol^{-1}$]

T : absolute Temperatur in Kelvin

μ_l : dynamische Viskosität der Lösung oder als Näherung des reinen Lösungsmittels [$g cm^{-1} s^{-1}$]

Falls keine Literatur-Werte für die molaren Volumina der gelösten Spezies an deren Siedepunkt bekannt sind, können diese nach einem auf dem Kopp'schen Gesetz basierenden Volumeninkrementen-Verfahren kalkuliert werden [40].

Folgende Daten wurden für die Berechnung der Diffusionskoeffizienten nach Wilke und Chang [51] herangezogen und soweit möglich auf eine Temperatur von 125 °C umgerechnet:

Tab. 2.4: Werte zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten nach Wilke und Chang [51].

Parameter	Wert
ϕ	1
$M_{\text{o-Xylol}} / \text{g mol}^{-1}$	106,2
T / K	398
$\mu_i / \text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$
$V_{\text{Wasserstoff}} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	28,8
$V_{\text{Phenolderivat}} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	280,8
$V_{\text{Cyclohexanon}} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	300,2
$V_{\text{Cyclohexanole}} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	303,0

In Tabelle 2.5 sind die kalkulierten Diffusionskoeffizienten für Wasserstoff, das verwendete Phenolderivat 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol sowie des Cyclohexanon- und Cyclohexanolprodukts aufgeführt.

Tab.2.5: Nach der Korrelation von Wilke und Chang [51] berechnete Diffusionskoeffizienten für Wasserstoff, 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol und die zugehörigen Hydrierprodukte in o-Xylol bei 125 °C.

Substanz	Diffusionskoeffizient / $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
Wasserstoff	$1,44 \cdot 10^{-4}$
Phenolderivat	$3,68 \cdot 10^{-5}$
Cyclohexanon	$3,54 \cdot 10^{-5}$
Cyclohexanole	$3,52 \cdot 10^{-5}$

Die in der Definition der Peclet-Zahl enthaltene Relativgeschwindigkeit der Katalysatorpartikel zur Flüssigphase kann nach Roberts [47] durch folgende auf der Stokes-Beziehung beruhende Gleichung berechnet werden:

$$V_{ls} = \frac{g \cdot d_p \cdot (\rho_{KS} - \rho_l)}{18\mu_l} \quad (2.14)$$

g : Erdbeschleunigung

ρ_{KS} : scheinbare Katalysatordichte im flüssigen Medium

ρ_l : Dichte der Flüssigphase

μ_l : dynamische Viskosität der Flüssigphase

Die scheinbare Katalysatordichte ρ_{KS} berechnet sich als Summe aus der wahren Dichte des Kontaktes und einem Anteil, der die Massenzunahme des Katalysatorkorns der Porosität ε_K durch das Füllen des Porensystems mit Flüssigkeit der Dichte ρ_l berücksichtigt. Durch Einsetzen und Umstellung von Gleichung (2.14) in Gleichung (2.11) gelangt man zu folgendem Ausdruck für die Kalkulation des Flüssigphase-Katalysator-Stoffübergangskoeffizienten:

$$k_{ls} = \frac{D_i}{d_p} \left[16,0 + 4,84 \left(\frac{g \cdot d_p^3 (\rho_{KS} - \rho_l)}{18\mu_l \cdot D_i} \right)^{2/3} \right]^{1/2} \quad (2.15)$$

Tabelle 2.6 enthält alle für die Kalkulation des Flüssig-Fest-Stoffübergangskoeffizienten nach der Brian-Hales-Korrelation [50] benötigten Größen, Tabelle 2.7 die auf diese Weise berechneten k_{ls} -Werte.

Tab. 2.6: Verwendete Größen zur Berechnung der k_{ls} -Werte nach Brian und Hales [50].

Parameter	Wert
Diffusionskoeffizienten $D_i / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	
Wasserstoff	$1,44 \cdot 10^{-4}$
Phenolderivat	$3,68 \cdot 10^{-5}$
Cyclohexanon	$3,54 \cdot 10^{-5}$
Cyclohexanole	$3,52 \cdot 10^{-5}$
d_p / cm	0,004
$g / \text{cm s}^{-2}$	981
$\rho_{K,S} / \text{g cm}^{-3}$	1,5
$\rho_l / \text{g cm}^{-3}$	0,79
$\mu_l / \text{g cm}^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$

Tab. 2.7: Berechnete k_{ls} -Werte.

Substanz	k_{ls} -Wert / cm s^{-1}
Wasserstoff	0,204
Phenolderivat	0,069
Cyclohexanon	0,067
Cyclohexanole	0,067

Ob sich der Stofftransport der Edukte aus der Lösung an die Katalysatoroberfläche auf die meßbare Reaktionsgeschwindigkeit auswirkt und diese möglicherweise in ihrem Betrag mindert, erlaubt der Vergleich experimenteller Werte mit berechneten Verbrauchsgeschwindigkeiten r_{ls} . Die r_{ls} -Berechnung erfolgt auf Basis der kalkulierten, in Tabelle 2.7 angegebenen k_{ls} -Werte.

Die bei Flüssig-Fest-Stoffübergangslimitierter Reaktion maximal mögliche Reaktionsgeschwindigkeit r_{ls} berechnet sich zu:

$$r_{ls} = \frac{6 \cdot k_{ls} \cdot m_K \cdot c_l^*}{d_p \cdot \rho_K} \quad (2.16)$$

Da für das verwendete Lösungsmittel o-Xylol keine Literatur-Angaben über die Wasserstofflöslichkeit vorlagen, wurde als Näherung das für Toluol vorliegende

Datenmaterial für die Kalkulation der r_{ls} -Werte herangezogen. Unter Annahme der Gültigkeit des Henry-Gesetzes wurde auf 125 °C und 5 bar Wasserstoffdruck umgerechnet. Für den Vergleich der r_{ls} -Werten mit den experimentell erhaltenen Werten müssen diese mit der jeweils im Versuch verwendeten Katalysatormasse multipliziert werden.

Tab. 2.8: Vergleich experimenteller Reaktionsgeschwindigkeiten mit k_{ls} -limitierten Werten.

	$m_K = 0,1 \text{ g}$		$m_K = 0,3 \text{ g}$		$m_K = 0,8 \text{ g}$	
Substrat	r_{ls}	$r \cdot m_K$	r_{ls}	$r \cdot m_K$	r_{ls}	$r \cdot m_K$
	mmol min^{-1}		mmol min^{-1}		mmol min^{-1}	
Phenolderivat	2,16	0,69	6,46	2,4	17,3	6
Wasserstoff	27,8	1,38	83,5	4,76	223	12,05

Die experimentell erhaltenen Substratverbrauchsgeschwindigkeiten liegen für Wasserstoff und das Phenolderivat für alle Katalysatorbeladungen unterhalb des berechneten, bei Flüssig-Fest-Stofftransport-kontrollierter Reaktion maximal möglichen r_{ls} -Grenzwertes. Eine Reduzierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch diesen Stoffübergang kann daher ausgeschlossen werden.

2.6.3 Porendiffusionshemmung

Für die Überprüfung einer Beeinträchtigung der Reaktionsgeschwindigkeit durch dieses Stofftransportphänomen stehen neben einem kalkulativen auch ein experimenteller Test zur Verfügung.

Der Katalysatorwirkungsgrad η_{int} ist gleich dem Verhältnis der effektiven zu der intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeit.

Gemäß dem sogenannten Weisz-Kriterium kann eine Abschätzung dieses Korrekturfaktors vorgenommen werden. Für eine nicht porendiffusionsgehemmte Umsetzung in einem porösen Katalysator ist der Wirkungsgrad gleich oder nahezu eins, ansonsten kleiner. Der Weisz-Modul ϕ_K berechnet sich nach Gleichung (2.17) zu:

$$\phi_K = L_C^2 \cdot \frac{n+1}{2} \cdot \frac{r \cdot \rho_K}{D_{i,e} \cdot c_s} \quad (2.17)$$

Nach Wilke und Chang [51] kalkulierte Diffusionskoeffizienten sind durch Multiplikation mit der Porosität des Katalysators und Division durch den Labyrinth-Faktor, für den nach Literatur bei Aktivkohlen ein Wert von 4 [46] eingesetzt werden kann, auf die effektiven, im porösen Kontakt verminderten Werte umzurechnen.

Der Katalysatorwirkungsgrad ist für Weisz-Module kleiner 0,1 nahezu oder gleich eins. Aufgrund der für die untersuchte Reaktion resultierenden ϕ_K -Werte (vgl. Tab. 2.9) kann eine Signifikanz der Porendiffusionshemmung auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Phenolhydrierung unter den Reaktionsbedingungen dieser Arbeit ausgeschlossen werden.

Tab. 2.9: Parameter zur Berechnung des Weisz-Moduls und berechnete ϕ_K -Werte.

Parameter	Wert
ε	0,5
τ	4
L_c^2 / cm^2	$4 \cdot 10^{-7}$
V_K / cm^3	0,4
$D_{\text{wasserstoff,e}} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
$D_{\text{Phenol,e}} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$4,6 \cdot 10^{-6}$
$r_{\text{Phenol}} / \text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$	$1,02 \cdot 10^{-4}$
$c_{\text{l,Phenol}} / \text{mol cm}^{-3}$	$2,04 \cdot 10^{-4}$
$c_{\text{l,Wasserstoff}} / \text{mol cm}^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Substrat	Weisz-Modul ϕ_K
Phenolderivat	0,0029
Wasserstoff	0,004

Da der Katalysatorwirkungsgrad unmittelbar eine Funktion der Katalysatordimension ist, führt eine Vergrößerung des Partikeldurchmessers bei Vorliegen einer Porendiffusionshemmung zu η_{int} -Werten, die zunehmend von eins abweichen.

Zudem nimmt für eine Folgereaktion, wie Wheeler [52] zeigen konnte, die Selektivität bezüglich des Reaktionsintermediats ebenfalls mit abnehmendem Katalysatorwirkungsgrad ab. Diese Zusammenhänge eröffnen neben der rein kalkulativen Testung auf Vorliegen einer Porendiffusionshemmung auch eine experimentelle Überprüfung. Zu diesem Zweck wurde eine Teilmenge der windgesichteten, mit Natriumcarbonat belegten Palladium-Kohle durch

Trockensiebung in verschiedene Korngrößenbereiche getrennt. Sollten an verschiedenen Katalysator-Korngrößen identische Selektivitäten als Funktion des Umsatzes resultieren, so wäre dies ein eindeutiges experimentelles Indiz auf das Nicht-Vorliegen einer Porendiffusionshemmung der Reaktion. Auf der Grundlage einer solchen Versuchsreihe kann der kritische Partikeldurchmesser für die untersuchte Reaktion bestimmt werden, bis zu dem der Katalysatorwirkungsgrad nahezu eins ist.

Für die experimentelle Überprüfung auf Porendiffusionshemmung wurde die Hydrierung des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenols an drei verschiedenen Korngrößenfraktionen durchgeführt. Hierzu wurde zuvor Natriumcarbonat-belegte Palladium-Kohle durch Trockensiebung in verschiedene Korngrößenbereiche fraktioniert.

Der Verlauf der Selektivitäts-Umsatz-Kurven für die Hydrierung des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenols ist für die drei untersuchten Korngrößen-Bereiche in etwa identisch (alle drei Messreihen streuen um die eingezeichnete Linie). Dieses experimentelle Resultat ist neben der oben gemachten Abschätzung über das Weisz-Kriterium ein weiteres Indiz für die Abwesenheit einer Porendiffusionshemmung.

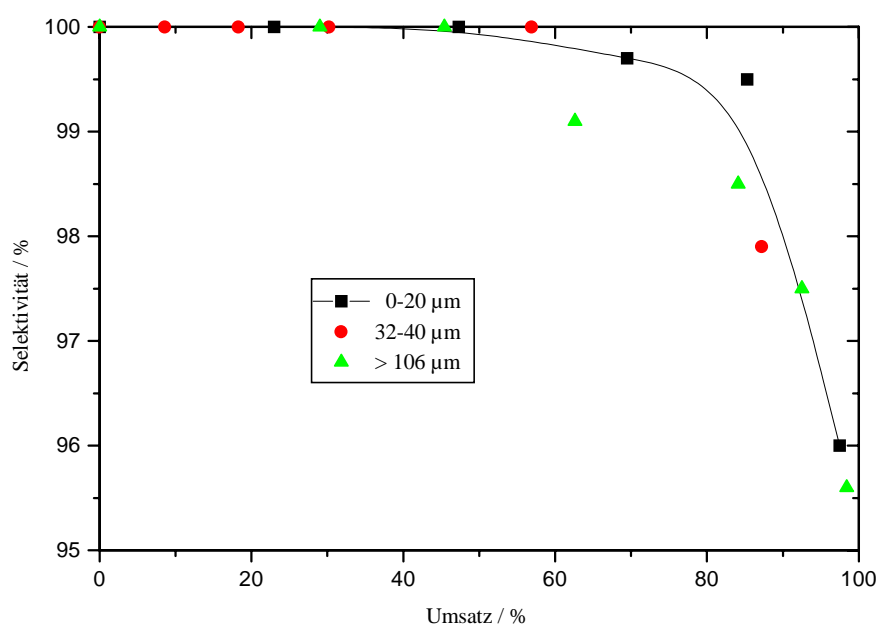


Abb. 2.38: Selektivität als Funktion des Umsatzes des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol für verschiedene Korngrößenbereiche.

Reaktionsbedingungen:

Wasserstoffdruck: 5 bar

Reaktionstemperatur: 125 °C

10 g 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol in 100 mL o-Xylol

0,75 g Palladium-Kohle, Metall-Gehalt 5 % (g/g), Sodagehalt 10 % (g/g)

2.7 Ergebnisse der kontinuierlich durchgeführten Experimente

2.7.1 Beseitigung der Desaktivierungsproblematik

In einem ersten Versuch zum Einfluß der Phenolkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurde ein Nachlassen der Katalysatoraktivität mit zunehmender Versuchsdauer beobachtet. Abbildung 2.39 zeigt das ermittelte Desaktivierungsverhalten der Natriumcarbonat-belegten Palladium-Kohle. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt pro Stunde konstant um etwa jeweils 10 % des Anfangswertes ab.

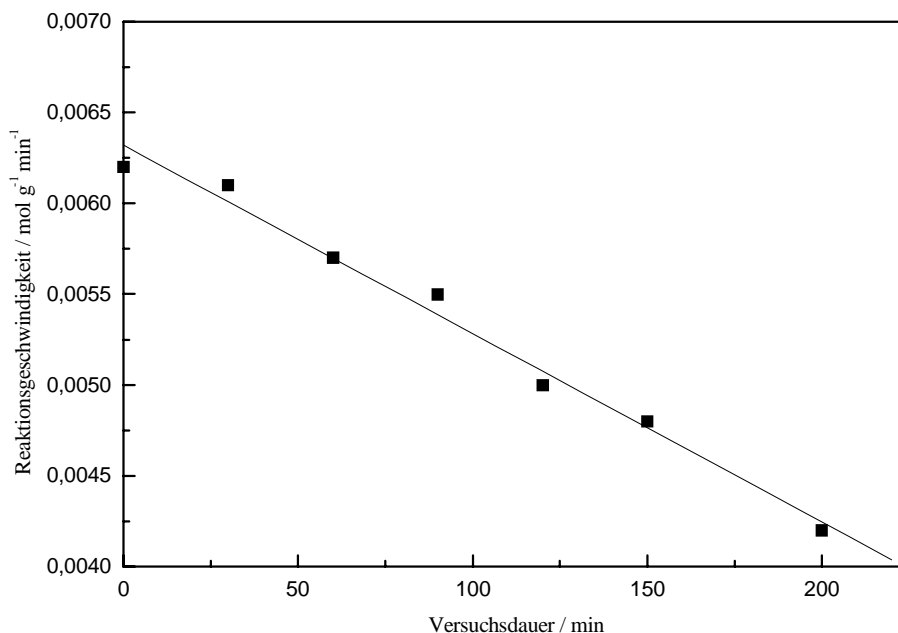


Abb. 2.39: Desaktivierungsverhalten der Natriumcarbonat-belegten Palladium-Kohle im kontinuierlichen Betrieb.

Reaktionsbedingungen:

Wasserstoffdruck: 5 bar

Reaktionstemperatur: 110 °C

Für die auftretende Desaktivierung kommen zwei mögliche Ursachen in Betracht:

1.) Der Phenolderivatfeed kann ein Katalysatorgift enthalten, welches zu einer Vergiftung des Katalysators führt. Der Einsatz eines zusätzlich aufgereinigten Eduktmaterials sollte für einen

solchen Fall eine Beseitigung oder zumindest Verlangsamung der Desaktivierung zur Folge haben.

2.) Der Sodazuschlag hat wie in den Satzversuchen zuvor gezeigt werden konnte einen stark reaktionsbeschleunigenden Effekt auf die Phenolhydrierung. Bedingt durch die kontinuierlich gestaltete Versuchsweise kann es zu einer Abtragung und einem Austrag der Natriumcarbonatbelegung des Kontaktes kommen. Die Folge wäre ein stetiges Nachlassen der Katalysatoraktivität.

Um möglicherweise im Edukt enthaltenes Katalysatorgift zu entfernen, wurde das Phenol-Derivat zweimal aus Toluol umkristallisiert und abschließend in Ethanol mit 30 Massenprozent Palladium-Kohle ausgerührt. An dem aufgereinigten Eduktphenol stellte sich wiederum das oben beschriebene Desaktivierungsverhalten ein.

Um ein Natriumcarbonat-Leaching als zweite denkbare Ursache der nachlassenden Katalysatoraktivität zu verhindern oder zumindest zu dämpfen, wurde im Reaktor zusätzliches Dotiersalz vorgelegt. Dieser Sodazuschlag betrug das fünfzigfache der auf dem Katalysator aufgetragenen Menge.

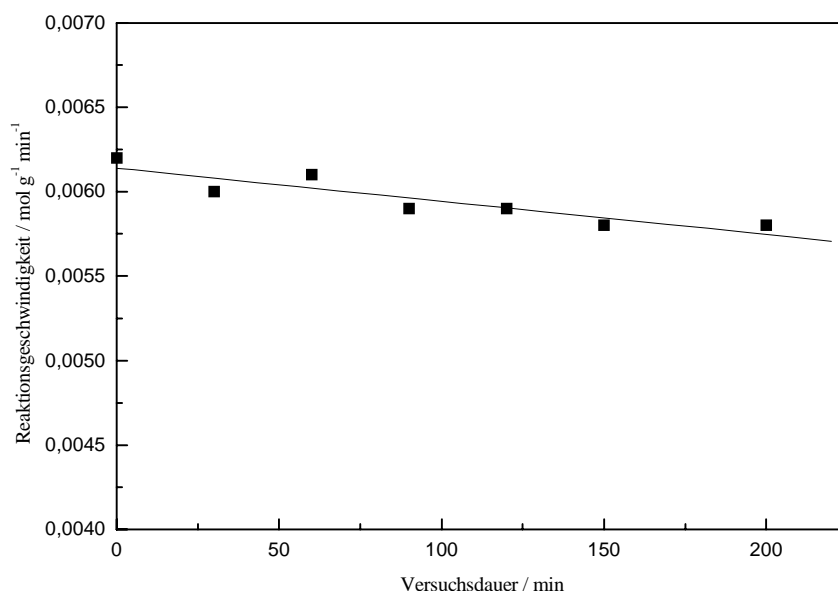


Abb. 2.40: Verbrauchsgeschwindigkeit des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenols als Funktion der Reaktionsdauer bei Zusatz weiteren Natriumcarbonats.

Reaktionsbedingungen:

Wasserstoffdruck: 5 bar

Reaktionstemperatur 110 °C

Tatsächlich läßt sich die Katalysatoraktivität, wie der in Abbildung 2.40 gezeigte Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zeit demonstriert, durch diese Maßnahme stabilisieren. Der Phenolverbrauch nimmt pro Stunde nur noch um etwa 1 bis 2 % des Anfangswertes ab. Offen bleibt die Frage, ob geringe, im Lösungsmittel enthaltene Wasserspuren oder aber die Bildung kleiner löslicher Mengen des Natriumphenolats für die zuvor beobachtete Desaktivierung verantwortlich zu machen sind. Eine weitere denkbare Ursache für einen Natriumcarbonat-Abtrag vom Katalysator wäre der für wäßrige Soda-Lösungen bekannte Zerfall des Natriumhydrogencarbonats (Abb. 2.41, untere Reaktionsgl.), das durch Säure-Base-Reaktion mit dem Phenolderivat entstünde.

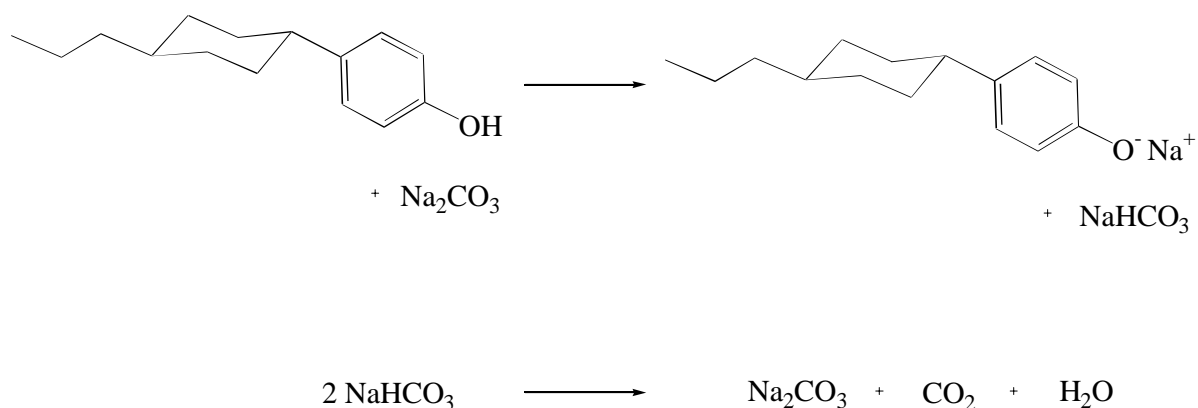


Abb. 2.41: Reaktionsschema zur Katalysator-Desaktivierung durch Hydrogencarbonat-Zerfall.

Um diesen Sachverhalt zu untersuchen, wurde eine Suspension von 2 g Natriumcarbonat in 100 mL o-Xylol mit 10 g 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol für 2 Stunden auf 125 °C erwärmt. Bei diesem Versuch konnte keine Gasentwicklung am Carbonat beobachtet werden. Auch der Kohlendioxid-Nachweis mit Barytwasser verlief negativ. Daher kann davon ausgegangen werden, daß ein Hydrogencarbonat-Zerfall für das Deaktivierungsverhalten des Katalysators keine Rolle spielt.

Die Tatsache, daß die Desaktivierung an der Soda-belegten Palladium-Kohle durch weiteren Zusatz des Dotiersalzes weitestgehend vermieden werden kann, deckt sich mit den Erfahrungen der Allied Chemical Corporation [34]. Bei dem Verfahren der selektiven Phenolschmelzen-Hydrierung wird die Aktivität des mehrmals verwendeten Katalysators dadurch aufrechterhalten, daß man der gebrauchten Palladium-Kohle vor dem Wiedereinsatz zusätzliches Natriumcarbonat zuschlägt.

2.7.2 Einfluß der Phenolkonzentration auf dessen Verbrauchsgeschwindigkeit

Die Bestimmung der Phenolverbrauchsgeschwindigkeit r_{Phenol} wurde bei 110, 125 und 140 °C durchgeführt. Abbildung 2.42 zeigt die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten als Funktion der 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol-Konzentration im Reaktor.

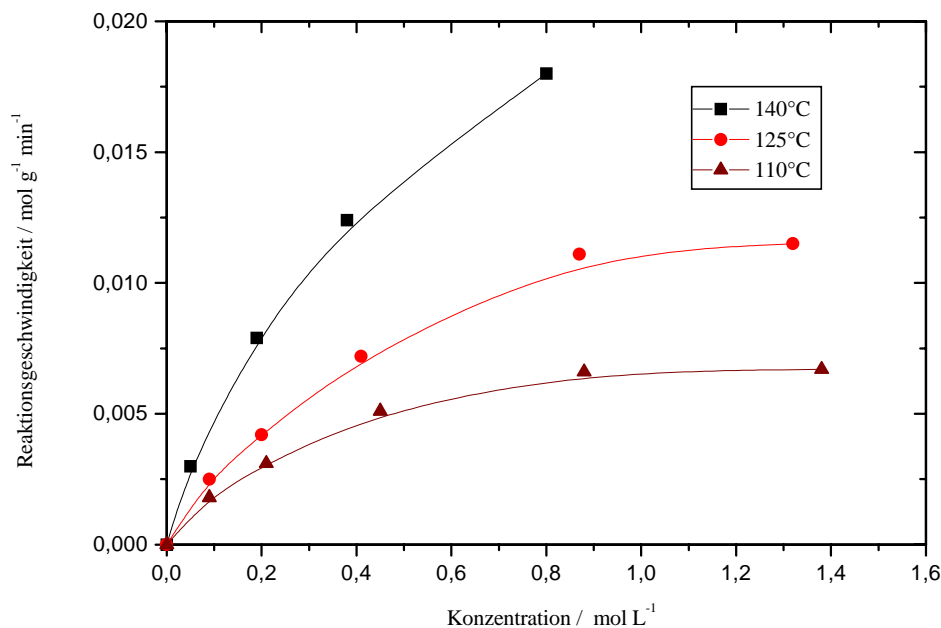


Abb. 2.42: Abhängigkeit der Verbrauchsgeschwindigkeit r_{Phenol} des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenols von Konzentration und Temperatur.

Reaktionsbedingungen:s.Anhang Versuch Nummer 32.

Für alle drei untersuchten Temperaturen nehmen die Phenolverbrauchsgeschwindigkeiten im Bereich kleiner Konzentrationen etwa proportional zu diesen zu. Bei weiterer Zunahme der stationären Konzentration des Phenolderivats im Reaktor nimmt die Steigung der Kurven stetig ab und r_{Phenol} strebt einem maximalen Grenzwert entgegen. Die maximale Phenolverbrauchsgeschwindigkeit ist eine Funktion der Reaktionstemperatur; mit zunehmender Temperatur wird r_{Phenol} erst bei höheren Konzentrationen konstant und weist zudem höhere Absolutwerte auf.

Die Reaktionsordnung des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenols sinkt mit zunehmender Konzentration von 1 bis auf 0 ab. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei hohen Konzentrationen des Phenolderivats alle für dessen Umsetzung katalytisch aktiven Zentren auf der Palladium-Kohle besetzt sind. Somit ist in diesem Bereich eine Erhöhung der

Oberflächenkonzentration und der unmittelbar davon abhängenden Reaktionsgeschwindigkeit durch weitere Zugabe des Substrats nicht möglich.

Mit höherer Reaktionstemperatur reagieren die an der Katalysatoroberfläche adsorbierten Moleküle schneller zum 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-cyclohexanon ab. Da die katalytisch aktiven Zentren nach Belegung mit Substrat durch die beschleunigte Abreaktion schneller wieder freigegeben werden, kann pro Zeiteinheit mehr phenolisches Edukt gemäß einer erhöhten TOF-Nummer umgesetzt werden.

2.7.3 Einfluß der Cyclohexanonderivat-Konzentration

Die Bestimmung der Reaktionsordnung des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-cyclohexanons erfolgt bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C und einem Wasserstoffdruck von 5 bar. Abbildung 2.43 zeigt den ermittelten Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Eduktkonzentration: r_{Keton} ist unabhängig von der im Reaktionssystem vorhandenen Cyclohexanon-Menge.

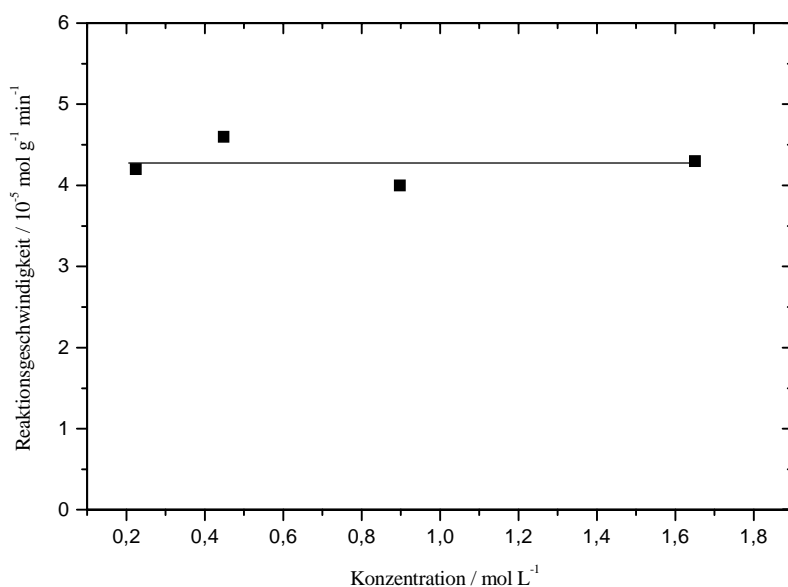


Abb. 2.43: Einfluß der Cyclohexanonderivat-Konzentration auf dessen Reaktionsgeschwindigkeit.

Reaktionsbedingungen:

Wasserstoffdruck: 5 bar

Reaktionstemperatur: 140 °C

Eine denkbare Erklärung für die gefundene Reaktionsordnung von 0 für das 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-cyclohexanon könnte eine geringe Oberflächenkonzentration an katalytisch aktiven Zentren für dessen Umsetzung zum Alkohol-Isomerenpaar sein. Demzufolge käme es bereits bei niedrigen Cyclohexanon-Konzentrationen zu einer vollständigen Belegung des Katalysators und damit einhergehend zu einer Reaktion nullter Ordnung bezüglich dieses Substrats. In Einklang mit einer solchen Erklärung ist das Ergebnis eines Experiments zum Ausmaß der Adsorption des Cyclohexanonderivats an der sodabelegten Palladium-Kohle. Eine Lösung von 0,1 g 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-cyclohexanon in 100 mL o-Xylol wurde bei 125 °C mit 5 g der Natriumcarbonat-belegten Palladium-Kohle gerührt. Nach einer Rührzeit von einer Stunde wurde über den Sintermetallfritte-Filter eine Probe entnommen und am Gaschromatographen vermessen. Abbildung 2.44 zeigt auf dem linken Teilbild das Chromatogramm der Lösung vor der Ausrührung mit dem Katalysator, auf dem rechten Teilbild ist das GC der Probe nach einer Stunde Ausrührdauer wiedergegeben.

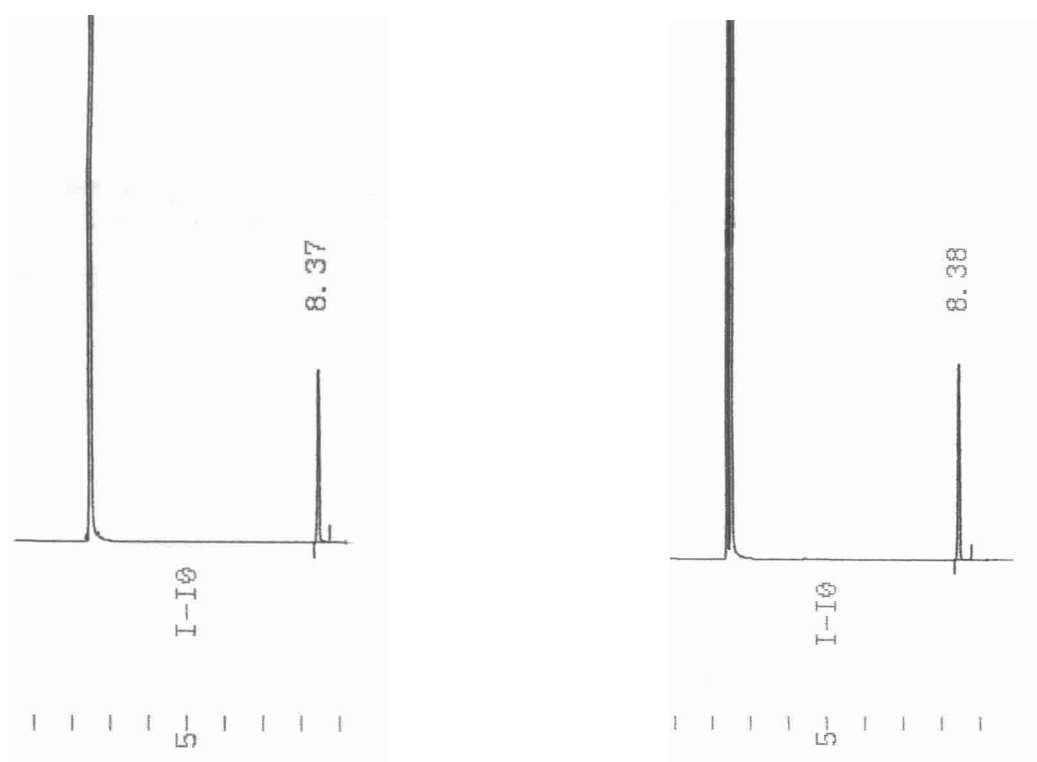


Abb. 2.44: Chromatogramme einer Lösung von 0,1 g des Cyclohexanonderivats in 100 mL o-Xylol vor (links) und nach (rechts) Ausrührung mit 5 g der sodabelegten Palladium-Kohle bei 125 °C.

Wie aus der Abbildung 2.44 zu erkennen ist, kommt es unter den Bedingungen des Versuchs zu keiner nennenswerten Adsorption des Cyclohexanonderivats an dem Katalysator. Ein anderes Bild ergibt sich bei Durchführung des analogen Versuchs für das 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol. Abbildung 2.45 vergleicht den Phenolderivat-Gehalt der Ausgangslösung (linkes Teilbild) mit dem der Katalysator-ausgerührten Probe (rechtes Teilbild). Es werden ca. 10 mg des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenols pro g der Soda-belegten Palladium-Kohle unter den Versuchsbedingungen adsorbiert.

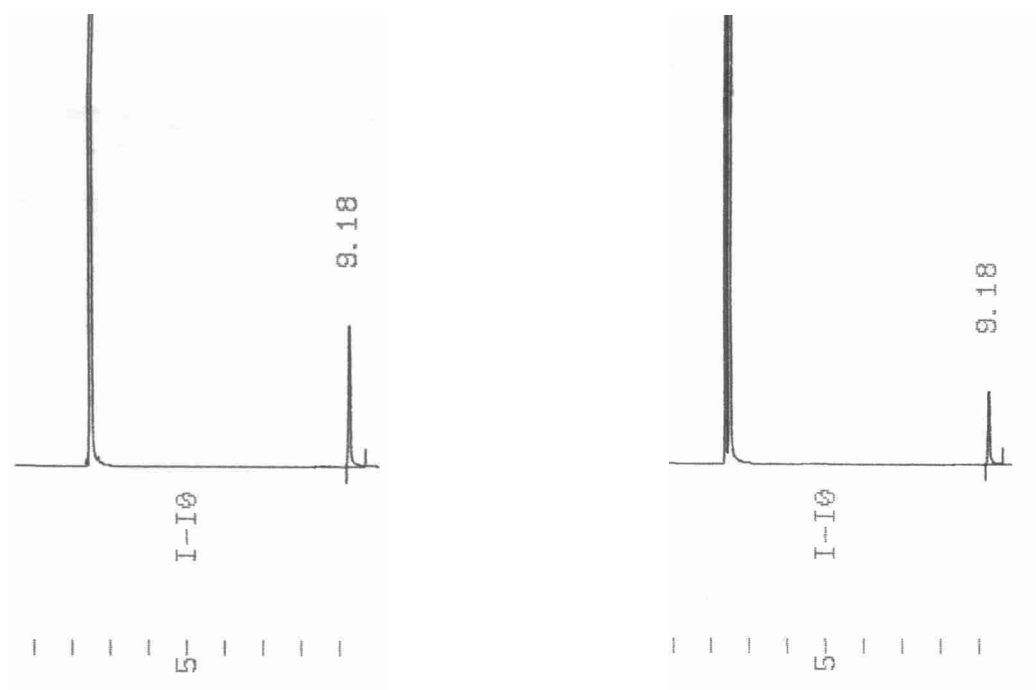


Abb. 2.45: Chromatogramme einer Lösung von 0,1 g des Phenolderivats in 100 mL o-Xylol vor (links) und nach (rechts) Ausrührung mit 5 g der sodabelegten Palladium-Kohle bei 125 °C.

2.7.4 Gegenseitige Beeinflußung der Reaktion von 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol und Cyclohexanonderivat

In der Literatur zur Flüssigphasenhydrierung des unsubstituierten Phenols und der Kresolisomeren, wie zum Beispiel bei Zwicky und Gut [36] oder Nishimura et al. [37], werden die gefundenen Reaktionsverläufe und die Cyclohexanonselektivität als Funktion des Phenolumsatzes durch ein Konkurrenzadsorptions-Modell beschrieben und erklärt:

Das phenolische System adsorbiert wesentlich stärker an der Katalysatoroberfläche und ist zu Beginn der Reaktion in der Lage, das Cyclohexanon-Intermediat nach dessen Bildung schneller von den für beide Teilreaktionen identischen aktiven Zentren am Katalysator zu verdrängen als dieses die Weiterreaktion zum Cyclohexanol eingehen kann. Erst mit zunehmendem Umsatzgrad, also verminderten Phenol- und erhöhten Cyclohexanongehalten in der Reaktionsmischung kann die Ketoverbindung erfolgreich um die Oberflächenplätze am Kontakt konkurrieren und die Folgereaktion zum Perhydrierungsprodukt eingehen.

Nachfolgend war zu klären, ob sich die Hydriersubstrate 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol und zugehöriges Cyclohexanonintermediat durch konkurrierende Adsorption gegenseitig in ihren Umsatzgeschwindigkeiten beeinflussen. Zu diesem Zweck wurden die Verbrauchsgeschwindigkeiten als Funktion der Konzentration des potentiellen Antagonisten untersucht.

Abbildung 2.46 zeigt die Verbrauchsgeschwindigkeit des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenols bei variierenden Cyclohexanonderivat-Konzentrationen. Es kommt zu keiner Beeinträchtigung der Phenolhydrierrate durch das zugesetzte Hydrierprodukt dieser Teilreaktion.

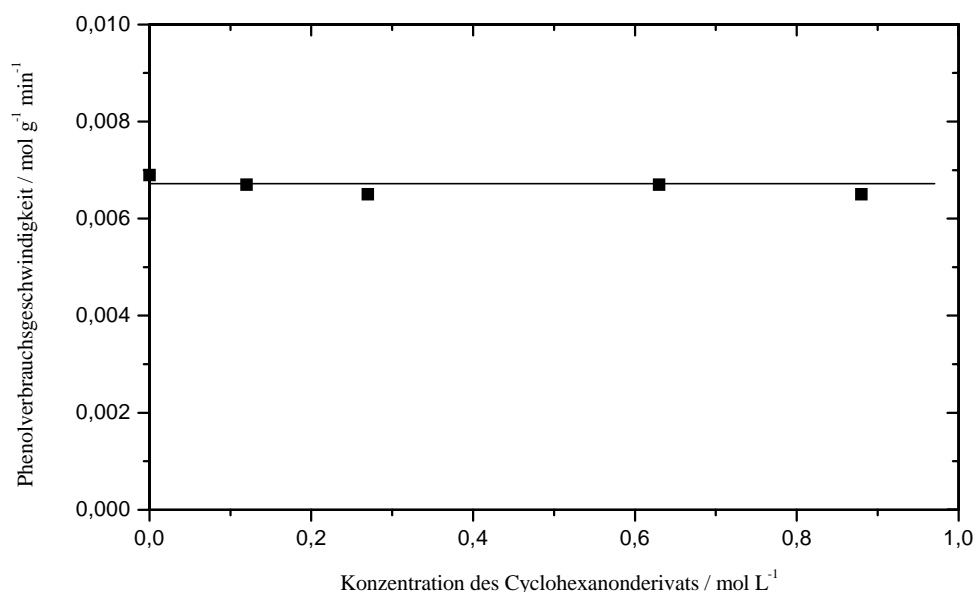


Abb. 2.46: Einfluß der Konzentration des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-cyclohexanons auf die Hydrierrate des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenols.

Reaktionsbedingungen:

Wasserstoffdruck: 5 bar

Reaktionstemperatur: 125 °C

Ebenso konnte keine Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit der Cyclohexanonhydrierung durch die Variation der Mutterphenolkonzentration beobachtet werden (Abbildung 2.47).

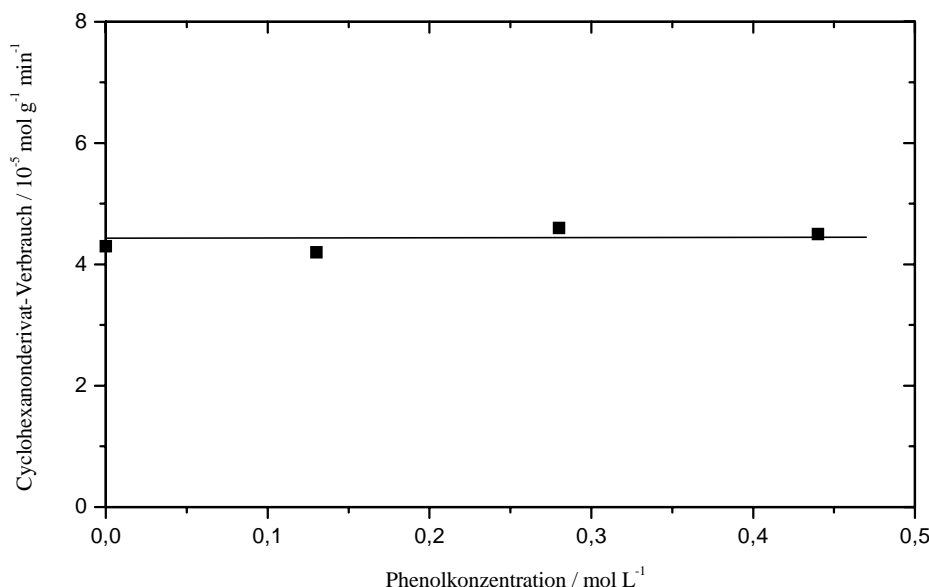


Abb. 2.47: Einfluß der 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol-Konzentration auf die Hydrierrate des zugehörigen Cyclohexanons.

Reaktionsbedingungen:

Wasserstoffdruck: 5 bar

Reaktionstemperatur: 140 °C

An der hohe Natriumcarbonat-Belegungen von 10 % (g / g) aufweisenden Palladium-Kohle im Lösungsmittel o-Xylol findet keine konkurrierende Adsorption des phenolischen Edukts und des Cyclohexanonderivat-Intermediats statt. Es ist vielmehr zu vermuten, daß beide Teilreaktionen an unterschiedlichen katalytisch aktiven Zentren des Katalysators ablaufen.

2.7.5 Einfluß des Wasserstoffdrucks auf die Geschwindigkeit der Teilreaktionen

Ein erster im Satzbetrieb durchgeführter Versuch am 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol zeigte: Eine Erhöhung des Wasserstoffdrucks führt zu einer Verminderung der Selektivität der Hydrierung zum Cyclohexanon als Funktion des Phenol-Umsatzes. Nishimura et al. [37] erklären diesen Zusammenhang mit dem zunehmenden Anteil der Phenol-Direkthydrierung

(zu den Cyclohexanolen) am Gesamtreaktionsgeschehen. Mit Erhöhung des Wasserstoff-Drucks wird diesen Autoren zufolge die Bildung der Alkoholprodukte aus dem Phenolderivat ohne ein vorheriges Durchschreiten des Cyclohexanon-Intermediats wichtiger. Die Folge, der bei höheren Wasserstoffdrücken zunehmend auftretenden Parallelreaktion, sind verminderte Selektivitäten für identische Umsätze.

Da bei allen in dieser Arbeit durchgeführten Hydrierungen in aromatischen Lösungsmitteln an der Natriumcarbonat-belegten Palladium-Kohle - selbst bei hohen Drücken - die gefundenen Selektivitäten bis zu hohen Umsätzen gleich eins waren, schien das Vorliegen einer Parallelreaktion ausgeschlossen. Geht man also von der Existenz einer reinen Folgereaktion aus, bei der das Phenolderivat ausschließlich zum zugehörigen Cyclohexanon hydriert wird, so kann die Druck-Abhängigkeit der Selektivität auch anders erklärt werden. Daher war zu vermuten, daß die Cyclohexanonhydrierung eine höhere Ordnung bezüglich Wasserstoff aufweist als dies für die Phenolumsetzung der Fall ist.

Für das Phenolderivat wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten für Temperaturen von 110, 125 und 140 °C bei Wasserstoffdrücken von 5, 25 und 50 bar bestimmt. Die erhaltenen Werte und deren doppeltlogarithmische Auftragung, aus der die Wasserstoffreaktionsordnung direkt abgelesen werden kann, zeigen die Abbildungen 2.48 und 2.49.

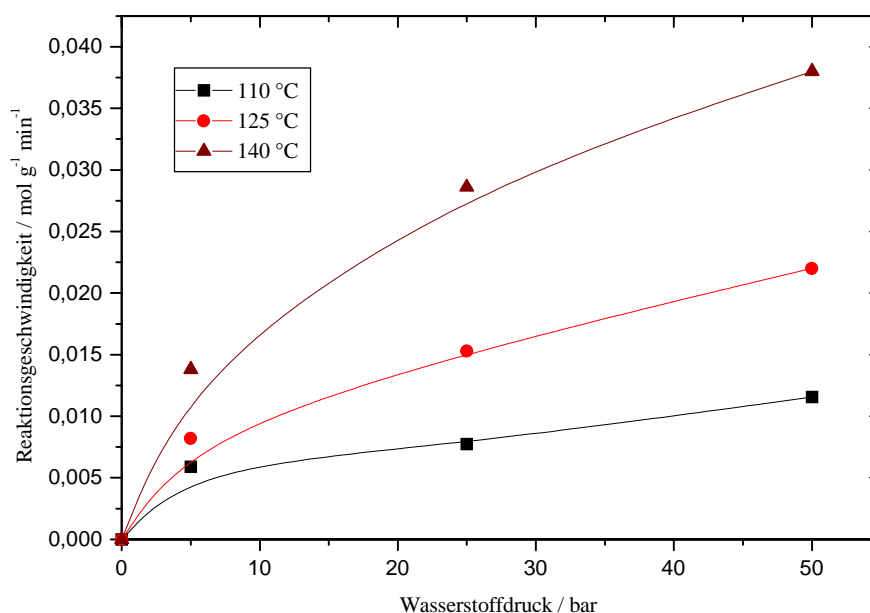


Abb.2.48: Abhängigkeit der Hydriergeschwindigkeit des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol vom Wasserstoffdruck.

Reaktionsbedingungen:s. Anhang Versuch Nummer 36.

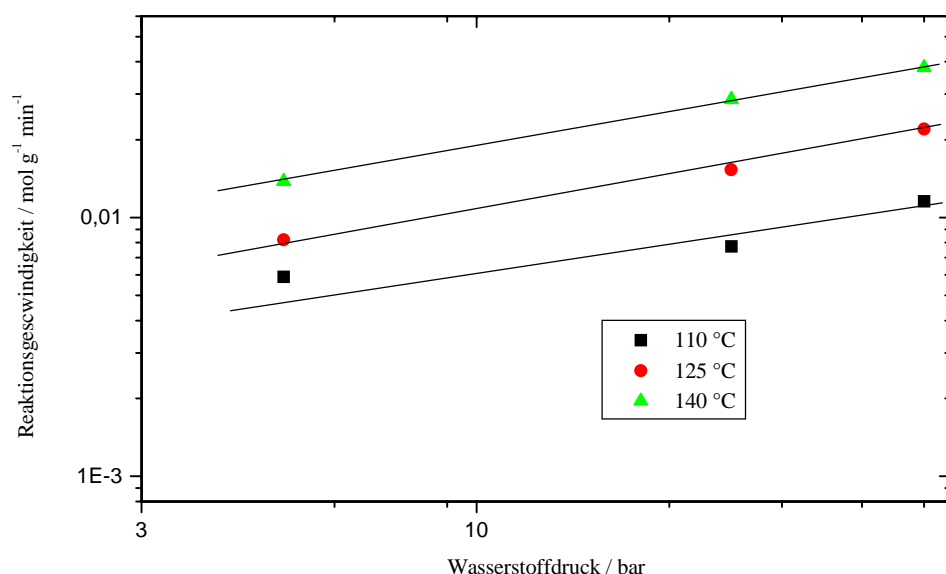


Abb. 2.49: Doppelt-logarithmische Auftragung der Werte aus Abbildung 2.48.

Die Hydrierung des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenols weist für alle drei untersuchten Temperaturen eine Wasserstoff-Reaktionsordnung von 0,4 bis 0,5 auf. Die von eins abweichende Reaktionsordnung (bezüglich Wasserstoff) ist ein weiteres Indiz dafür, daß keine Wasserstoff-Stofftransportlimitation der Reaktion vorliegt. Die gefundene Wasserstoff-Reaktionsordnung von 0,5 kann auf die Addition eines Wasserstoffatoms als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt der Reaktion zurückgeführt werden. Diesen Schritt müßte die Addition des ersten Wasserstoffatoms an den Phenol-II-Perimeter unter Verlust der Aromatisierungsenergie darstellen.

Für das 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-cyclohexanon wurde die Verbrauchsgeschwindigkeit bei Reaktionstemperaturen von 110 °C, 125 °C und 140 °C und Wasserstoffdrücken von 5, 25 und 50 bar ermittelt. Abbildung 2.50 enthält die experimentell erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeiten als Funktion des Wasserstoffdrucks, Abbildung 2.51 stellt die zugehörige doppeltlogarithmische Auftragung dar.

Die Wasserstoff-Reaktionsordnung der Hydrierung des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-cyclohexanons beträgt für die untersuchte Reaktionstemperatur eins. Für diese Teilreaktion scheint also nicht die Addition des ersten Wasserstoffatoms an die C-O-Doppelbindung des Ketons (oder alternativ an die C-C-Doppelbindung des Enols) der

geschwindigkeitsbestimmende Schritt zu sein. Vielmehr kann eine Wasserstoff-Reaktionsordnung von 1 so gedeutet werden, daß die H_2 -Aktivierung an den katalytisch aktiven Zentren (der Cyclohexanonhydrierung) die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt.

Die Wasserstoff-Reaktionsordnung der Cyclohexanon-Hydrierung ist mit einem Wert von 1 wie oben gemutmaßt tatsächlich größer als die der Phenolhydrierung (Wert 0,5). Somit läßt sich die bei erhöhten Wasserstoffdrücken verminderte Selektivität als Funktion des Phenolderivat-Umsatzes zwanglos mit den unterschiedlichen Wasserstoff-Reaktionsordnungen der beiden Teilreaktionen erklären.

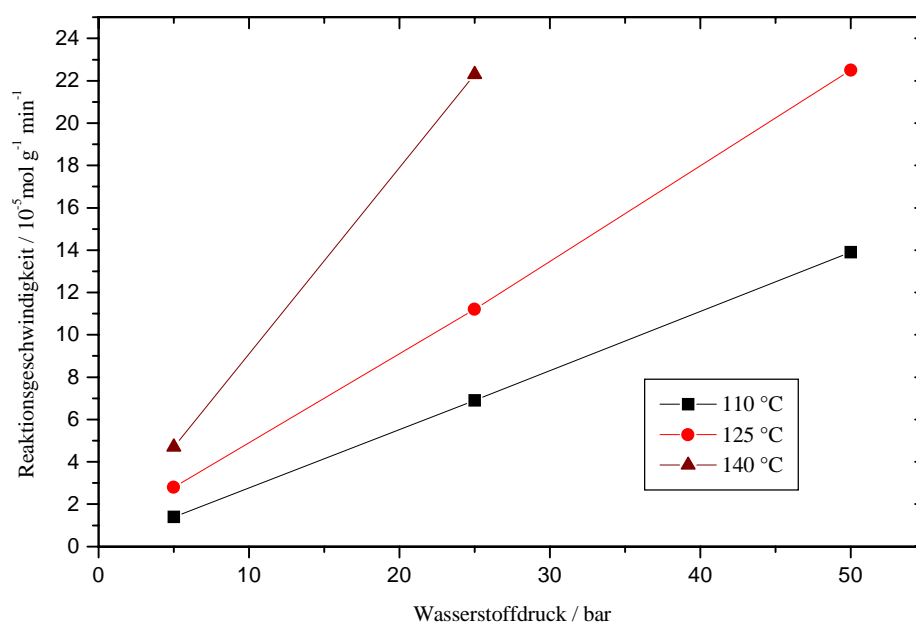


Abb. 2.50: Wasserstoffdruck-Abhängigkeit der Cyclohexanonreaktion.

Reaktionsbedingungen:s. Anhang Versuch Nummer 37.

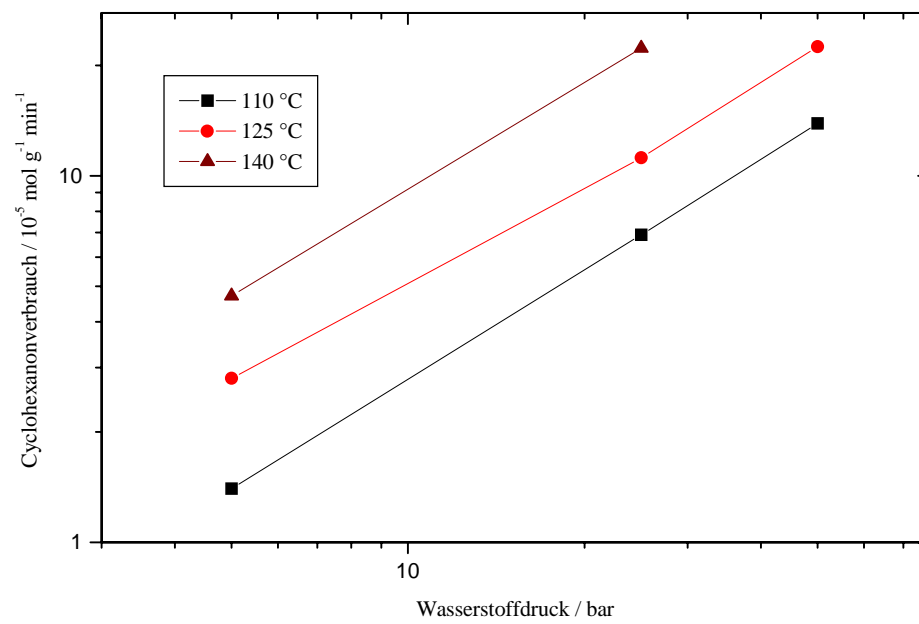


Abb. 2.51: Doppelt-logarithmische Auftragung der Werte aus Abbildung 2.50.

2.8 Modellierung der Hydrierung des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenols

Nachfolgend wird auf der Grundlage der experimentell ermittelten kinetischen Daten eine Modellierung der Selektivhydrierung des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenols durchgeführt.

Für die Hydrierung des Phenolderivats an der Natriumcarbonat-modifizierten Palladium-Kohle wird eine Reaktionsordnung von 0,5 bezüglich Wasserstoff gefunden. Dieser Zusammenhang ist der doppelt-logarithmischen Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit r_{Phenol} über den Wasserstoffdruck zu entnehmen. Dabei wird die Annahme gemacht, daß im betrachteten Druckbereich das Henry-Gesetz gültig ist. Eine Reaktionsordnung von 0,5 deutet auf die Addition eines Wasserstoffatoms an das adsorbierte Phenolsystem als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hin. Die Addition des ersten Wasserstoffatoms an den aromatischen Kern verläuft unter Verlust der Aromatisierungsenergie. Daher ist zu vermuten, daß dieser Reaktionsschritt den geschwindigkeitslimitierenden Schritt der Hydrierung des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenols darstellt. Für die Hydrierung des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-cyclohexanons zum Cyclohexanolderivat-Isomerenpaar konnte eine Wasserstoff-Reaktionsordnung von 1 ermittelt werden. Für diesen Reaktionsschritt ist vermutlich die Aktivierung des Wasserstoffs der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Für die Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Teilreaktionen lassen sich somit folgende Abhängigkeiten vom Wasserstoffdruck formulieren :

$$r_{Phenol} \propto p_{H_2}^{0,5} \quad (2.18)$$

$$r_{Cyclohexanon} \propto p_{H_2} \quad (2.19)$$

Untersucht man die Abhängigkeit der Verbrauchsgeschwindigkeit des Phenolderivats r_{Phenol} von dessen Konzentration, so ist für den Bereich kleiner Konzentrationen eine Reaktionsordnung von 1 erkennbar. Mit steigender Konzentration der phenolischen Komponente nimmt die Ordnung bezüglich dieses Substrats ab und die Reaktion wird schließlich nullter Ordnung. Für die Hydrierung des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-cyclohexanons läßt sich im untersuchten Konzentrationsbereich keine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von $c_{Cyclohexanon}$ erkennen. Die Reaktionsordnung von 0 für diese Teilreaktion ließe sich damit erklären, daß die katalytisch aktiven Zentren der

Cyclohexanonderivat-Hydrierung lediglich in geringer Dichte auf dem Kontakt vorliegen. Dies hätte zur Folge, daß es bereits bei vergleichsweise geringen Konzentrationen des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenols zu einer vollständigen Bedeckung des Katalysators käme. Eine weitere Erhöhung der Ketonkonzentration führt demnach zu keiner Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit $r_{\text{Cyclohexanon}}$ und es resultiert eine Reaktionsordnung von 0. Die Ergebnisse aus Adsorptionsexperimenten deuten auf die Gültigkeit eines solchen Zusammenhangs hin. Es konnte gezeigt werden, daß sich das Phenolderivat und das Cyclohexanon-Intermediat in ihrer Reaktion nicht gegenseitig beeinträchtigen, also scheinbar unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht um identische Oberflächenplätze am Kontakt konkurrieren. Somit lassen sich folgende Abhängigkeiten der Geschwindigkeiten der Teilreaktionen von der Substratkonzentration ansetzen:

$$r_{\text{Phenol}} \propto \Theta_{\text{Phenol}} = \frac{K_{\text{Phenol}} \cdot c_{\text{Phenol}}}{1 + K_{\text{Phenol}} \cdot c_{\text{Phenol}}} \quad (2.20)$$

$$r_{\text{Cyclohexanon}} = \text{const.} \quad (\text{für } p_{\text{H}_2}, T = \text{const.}) \quad (2.21)$$

Faßt man die Gleichungen (2.18) und (2.20) sowie (2.19) und (2.21) zusammen, kommt man zu folgenden Ansätzen für die Formulierung der Reaktionsgeschwindigkeiten:

$$r_{\text{Phenol}} = -\frac{dc_{\text{Phenol}}}{dt} = k_{\text{Phenol}} p_{\text{H}_2}^{0,5} \cdot \frac{K_{\text{Phenol}} \cdot c_{\text{Phenol}}}{1 + K_{\text{Phenol}} \cdot c_{\text{Phenol}}} \quad (2.22)$$

$$r_{\text{Cyclohexanon}} = -\frac{dc_{\text{Cyclohexanon}}}{dt} = k_{\text{Cyclohexanon}} p_{\text{H}_2} \quad (2.23)$$

Für die Hydrierung des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenols läßt sich die Gleichung (2.22) an die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeits-Konzentrations-Kurven mit dem Software-Programm Origin 4.1 anpassen. Man erhält die in Tabelle 2.10 angegebenen Werte für die Gleichung (2.22). Die Abbildung 2.52 zeigt die gute Übereinstimmung der experimentellen Werte der Phenolderivat-Hydrierung mit dem Verlauf der gefitteten Kurven.

Tab. 2.10: Parameter für die Kalkulation der Hydriergeschwindigkeit des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenols nach Gleichung (2.22).

Reaktions- bedingungen	Produkt $k_{Phenol} p_{H_2}^{0,5} /$ $mol\ g^{-1}min^{-1}$	Geschwindigkeits- konstante $k_{Phenol} /$ $mol\ g^{-1}min^{-1}bar^{-0,5}$	Adsorptions- konstante $K_{Phenol} /$ $L\ mol^{-1}$
110 °C, 5 bar	0,0087	0,0038	2,937
125 °C, 5 bar	0,01689	0,0076	1,841
140 °C, 5 bar	0,02933	0,0131	1,965

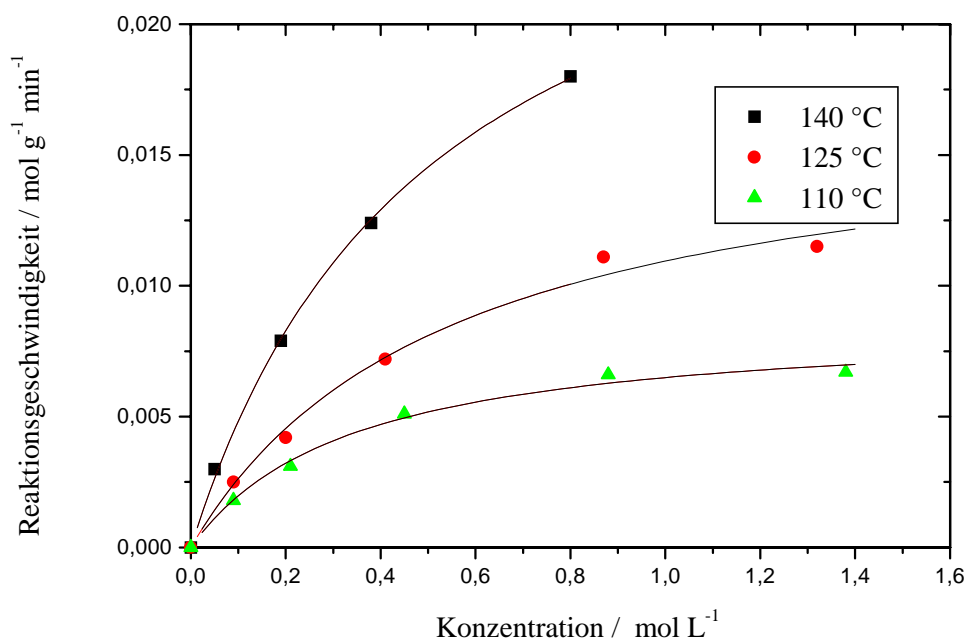


Abb. 2.52: Vergleich der gemäß Gleichung (2.22) mit den Parametern aus Tabelle 2.10 angepassten Kurven mit den experimentellen Werten.

Für die Hydrierung des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-cyclohexanons lassen sich folgende Geschwindigkeitskonstanten ermitteln:

Tab. 2.11: Geschwindigkeitskonstanten der Hydrierung des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-cyclohexanons.

Reaktions- bedingungen	Produkt $k_{\text{Cyclohexanon}} p_{\text{H}_2} /$ $10^{-5} \text{ mol g}^{-1} \text{ min}^{-1}$	Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{Cyclohexanon}} /$ $10^{-6} \text{ mol g}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ bar}^{-1}$
110 °C, 5 bar	1,4	2,8
125 °C, 5 bar	2,8	5,6
140 °C, 5 bar	4,7	9,4

Durch Integration von Gleichung (2.24) resultiert Ausdruck (2.25), der es erlaubt, die Konzentrations-Zeit-Kurve für die satzweise betriebene Hydrierung des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenols zu berechnen. Der Vergleich experimenteller Daten aus Batch-Hydrierungen mit dem nach Gleichung (2.25) berechneten Verlauf der Phenolderivat-Konzentration als Funktion der Reaktionsdauer sollte eine Aussage über die Güte der Fitparameter liefern. Zu diesem Zwecke wurden zwei Batch-Hydrierungen mit der Katalysatorcharge durchgeführt, die bei der Ermittlung der kinetischen Parameter zum Einsatz kam. Die Abbildungen 2.53 und 2.54 zeigen den Vergleich der berechneten Konzentrations-Zeit-Verläufe mit den experimentell ermittelten Kurven (Satzbetrieb). Es läßt sich jeweils eine relativ gute Übereinstimmung erkennen.

$$r_{\text{Phenol}} = -\frac{dc_{\text{Phenol}}}{dt} = \frac{k_{\text{Phenol}} \cdot p_{\text{H}_2}^{0,5} \cdot m_K}{V_R} \cdot \frac{K_{\text{Phenol}} \cdot c_{\text{Phenol}}}{1 + K_{\text{Phenol}} \cdot c_{\text{Phenol}}} \quad (2.24)$$

$$t = \frac{\left[\frac{1}{K_{\text{Phenol}}} \cdot \ln \left(\frac{c_{\text{Phenol},0}}{c_{\text{Phenol},t}} \right) + (c_{\text{Phenol},0} - c_{\text{Phenol},t}) \right] \cdot V_R}{k_{\text{Phenol}} \cdot p_{\text{H}_2}^{0,5} \cdot m_K} \quad (2.25)$$

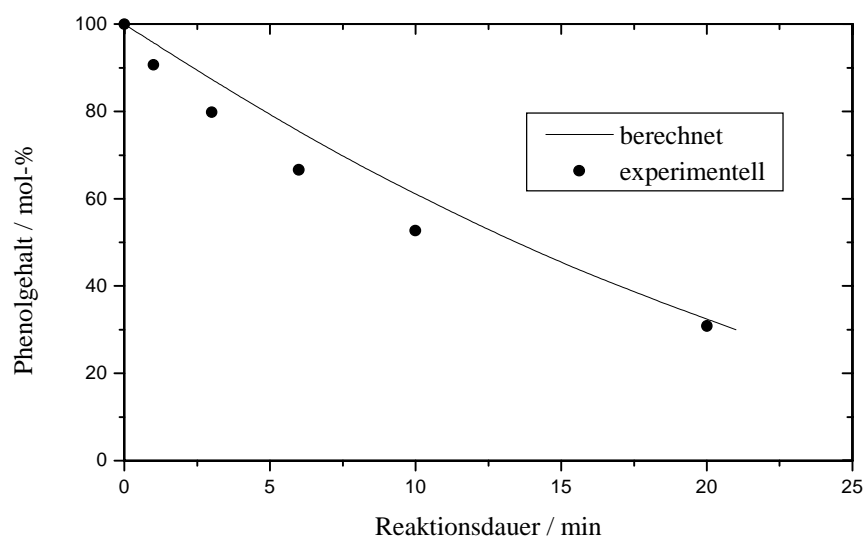


Abb. 2.53: Vergleich der nach Gleichung (2.25) kalkultierten Hydrierkurve für das 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol mit den experimentell ermittelten Werten.

Reaktionsbedingungen:

Wasserstoffdruck: 5bar

Reaktionstemperatur: 110 °C

Substrat: 10 g 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol in 100 mL o-Xylol

Katalysator: 0,4 g Palladium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g), sodabelegt (10 % (g/g))

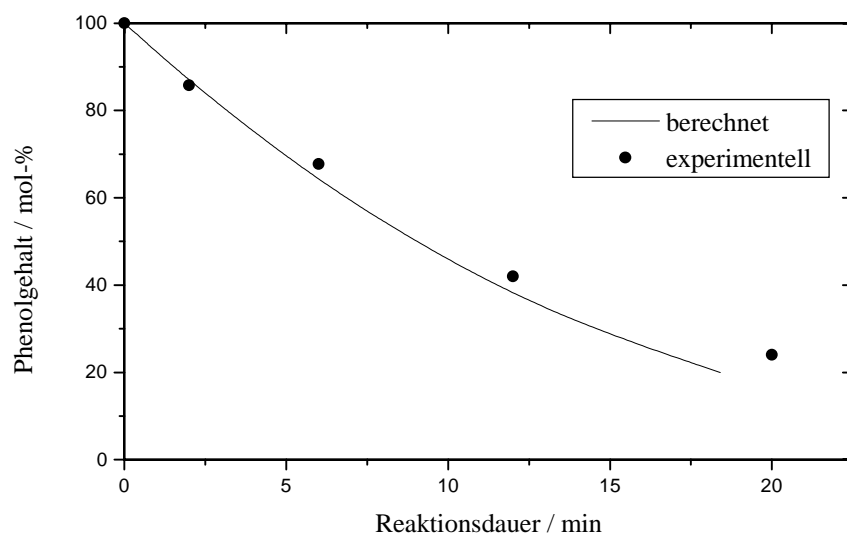


Abb. 2.54: Vergleich der nach Gleichung (2.25) kalkultierten Hydrierkurve für das 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol mit den experimentell ermittelten Werten.

Reaktionsbedingungen:

Wasserstoffdruck: 5bar

Reaktionstemperatur: 125 °C

Substrat: 10 g 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol in 100 mL o-Xylol

Katalysator: 0,4 g Palladium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g), sodabelegt (10 % (g/g))

Mit Hilfe der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten ist es möglich für beide Teilreaktionen durch einen Arrhenius-Plot, Aktivierungsenergien E_A zu ermitteln. Die in den Abbildungen 2.55 und 2.56 gezeigten Auftragungen der $\ln(k/k^*)$ -Werte über die reziproke absolute Temperatur liefern für die Hydrierung des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol eine Aktivierungsenergie $E_{A,Phenol}$ von $53,6 \text{ kJ mol}^{-1}$, für die des Cyclohexanonderivats zum Alkohol-Isomerenpaar eine etwa doppelt so große $E_{A,Cyclohexanon}$ von 102 kJ mol^{-1} .

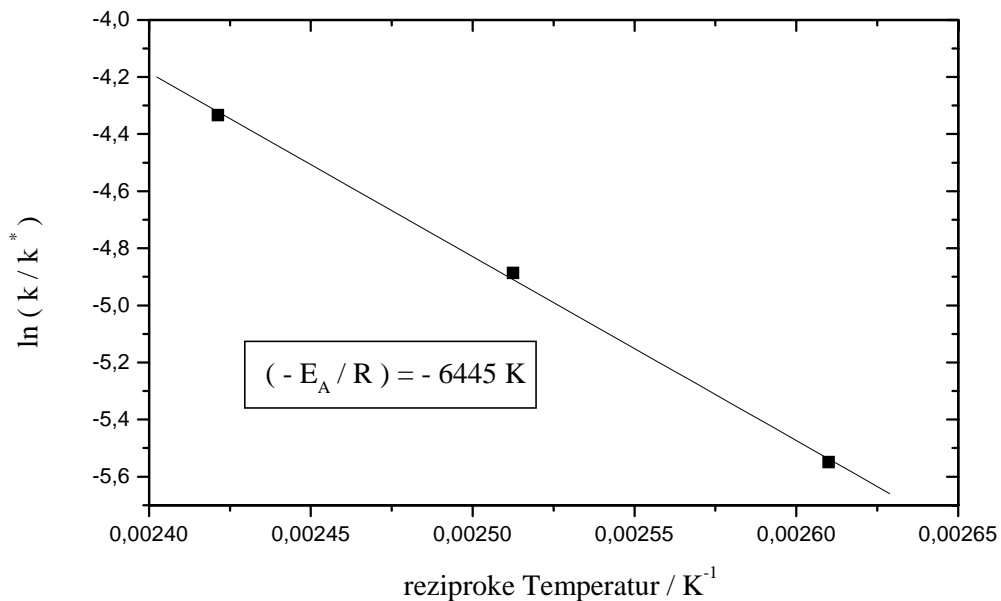


Abb. 2.55: Arrhenius-Plot für die Hydrierung des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenols bei einem Wasserstoffarbeitsdruck von 5 bar in o-xylolischer Lösung.

k^* = Standardwert der Geschwindigkeitskonstanten / $\text{mol g}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ bar}^{-0,5}$

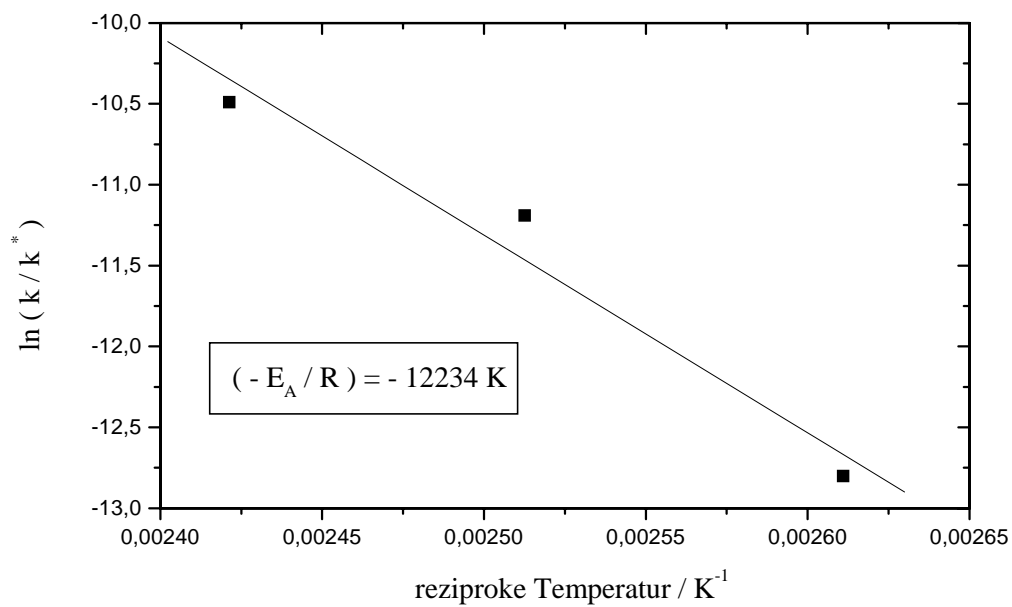


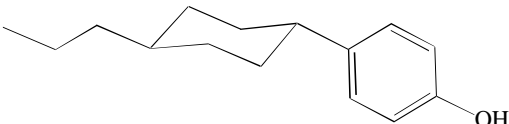

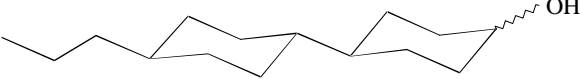
Abb. 2.56: Arrhenius-Plot für die Hydrierung des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-cyclohexanons bei einem Wasserstoffarbeitsdruck von 5 bar in o-xyloischer Lösung.

k^* = Standardwert der Geschwindigkeitskonstanten / $\text{mol g}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ bar}^{-1}$

2.9 Aufarbeitung des Hydrierproduktes

Nach Beendigung einer Batch-Hydrierung des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenols durch Abbruch der Reaktion setzt sich das Hydrierprodukt folgendermaßen zusammen:

Tab. 2.12: Produktzusammensetzung nach Hydrierung des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenols.

Chemische Verbindung	Anteil im Produktgemisch / %
	2
	95
	2-3

Da das als Lösungsmittel verwendete o-Xylol bzw. Toluol unter den Reaktionsbedingungen nicht hydriert wird und die Weiterreaktion des Cyclohexanons eine vergleichsweise langsame Reaktion darstellt, kann das Abbruchkriterium für die Umsetzung relativ einfach aus der Wasserstoffverbrauchskurve bestimmt werden. Zu Beginn der Hydrierung fällt die Kurve, die sich bei Auftragung des Wasserstoffdrucks im Vorratsbehälter gegen die Zeit ergibt, aufgrund der schnellen Phenolumsetzung steil ab. Mit zunehmender Versuchsdauer flacht diese Kurve exponentiell ab und läuft für nahezu quantitativen Phenolumsatz in ein Plateau hinein. An diesem Punkt kann die Reaktion abgebrochen werden. Während die Hydrierreaktion als gut beherrschbar anzusehen ist, besteht das eigentliche Problem für die Einführung der selektiven Phenolhydrierung in die Produktion in der Aufreinigung des Roh-Cyclohexanons.

Aus dem Arsenal der thermischen Trennverfahren kommen prinzipiell solche Methoden wie Extraktion, Destillation bzw. Rektifikation und Kristallisation zur Abtrennung von Edukt und Nebenprodukt aus dem Cyclohexanon in Frage. Eine chromatographische Trennung kommt aus Kostengründen nicht in Betracht.

Nach internen Erfahrungen der Firma Merck KGaA, Darmstadt, stellt die Kristallisation die bis dato einzig geeignete Methode der Cyclohexanonreinigung dar. Hierzu wird bei tiefen Temperaturen aus unpolaren Lösungsmitteln wie den Alkanen n-Pentan oder n-Heptan umkristallisiert. Die erzielten Kristallisationsausbeuten von 50 bis 60 % des Einsatzes sind als eher mäßig zu bezeichnen.

Extraktive Verfahren scheiden aufgrund des ähnlich gearteten Löslichkeitsverhaltens von Cyclohexanonderivat und den Alkoholanaloga von vornherein aus.

Eine destillative Auftrennung mittels Rektifikation liefert nach firmeninternen Erfahrungen ebenfalls keine befriedigenden Ergebnisse. Aufgrund der hohen Siedepunkte von Cyclohexanonderivat und der isomeren Alkohole muß das zu trennende Gemisch hohen thermischen Belastungen ausgesetzt werden. Hierbei kann es bei Anwesenheit von Säurespuren zu unerwünschten Nebenreaktionen wie Aldolreaktion und Ketalisierung des Cyclohexanonderivats kommen.

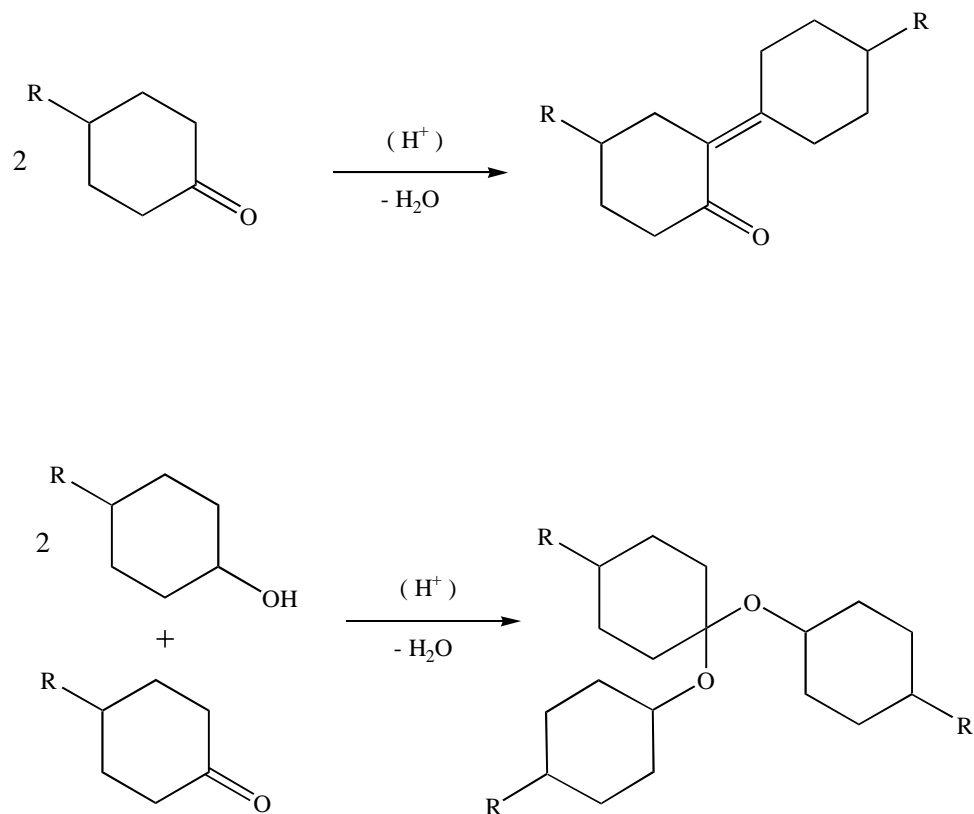


Abb. 2.57: Mögliche Reaktionen zu Nebenprodukten bei der destillativen Aufarbeitung des Rohcyclohexanons: Aldolkondensation (oben) und Ketalbildung mit dem Cyclohexanolderivat (unten).

Das acide Phenol könnte relativ einfach aus dem Produktgemisch der Selektivhydrierung durch basische Extraktion als Natriumphenolat abgetrennt werden. Jedoch bleibt eine solche Verfahrensstufe ohne Einfluß auf den Cyclohexanolgehalt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, dass nach Erfahrung von den diskutierten Trennungsmethoden zur Cyclohexanonaufreinigung lediglich die Kristallisation auf das vorliegende Problem anwendbar ist. Jedoch steht der Verlust von bis zu 50 % des Cyclohexanoneinsatzes mit der Mutterlauge in keinem Verhältnis zur erzielbaren Reinigung derselben um ca 2 %. Daher wird ein Verfahrenskonzept aus Selektiv-Hydrierung und Abtrennung des Cyclohexanols durch Kristallisation nicht weiter verfolgt.

Drei weitere Lösungsansätze zur Vermeidung der Bildung der Cyclohexanole bzw. zur Reinigung des Cyclohexanonderivats auf die geforderte Spezifikation von größer 99 % wurden erkannt:

a) Abbruch der Hydrierung bei Umsätzen von 60 bis 70 % und basische Extraktion des phenolischen Edukts.

b) Hydrierung bis zu fast quantitativem Umsatz des Eduktphenols, basische Extraktion der etwa 2 % Phenolderivat und abschließend Rückoxidation der 2 bis 3 % an Cyclohexanolen zum 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-cyclohexanon.

c) Hydrierung wie bei b), Derivatisierung der alkoholischen Nebenprodukte zu basisch extrahierbaren Verbindungen und Entfernung von Phenolkomponente und Cyclohexanolfolgeprodukt mit Natronlauge.

zu a): Prinzipiell denkbar - wenngleich sehr anfällig gegenüber einem Scale-up - wäre es, die Reaktion bei Phenolumsetzungsgraden von 60 bis 70 % abzubrechen. Nach Laborerfahrung beträgt der Cyclohexanolgehalt in einer solchen Reaktionsmischung nahezu null. Trennt man das Eduktphenol durch Extraktion mit Natronlauge ab, so sollten Cyclohexanonderivat-Produkte der geforderten Reinheit resultieren. Durch Neutralisation der wäßrigen Extraktphase mittels Salzsäure ließe sich das nicht umgesetzte Phenol wiedergewinnen.

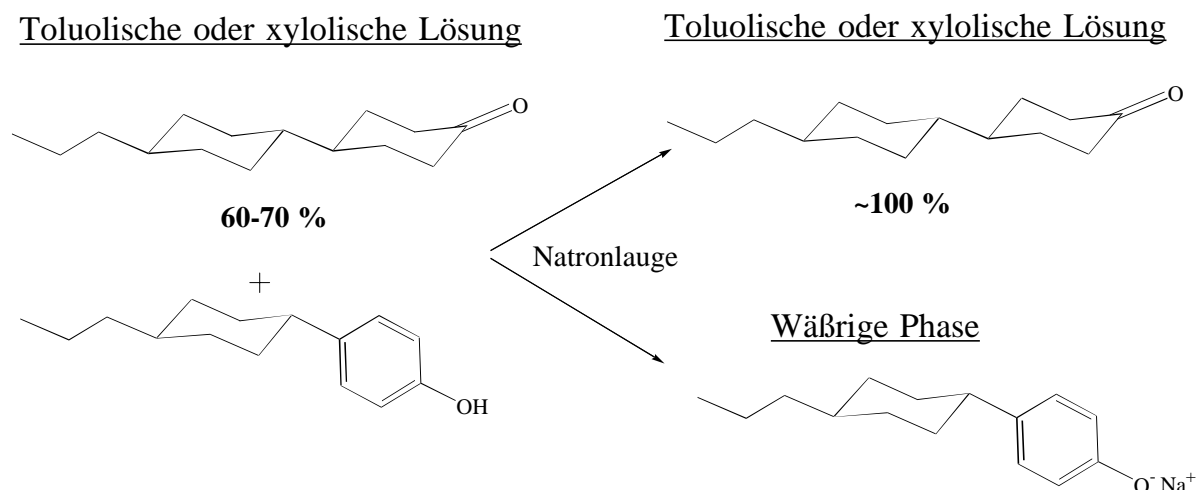


Abb. 2.58: Aufarbeitungsschema zur Kombination aus Abbruch der Hydrierung bei Umsätzen von 60 bis 70 % und Extraktion des Phenols mit Natronlauge.

Um die prinzipielle Machbarkeit eines solchen Verfahrenskonzepts zu evaluieren, wurde eine satzweise betriebene Hydrierung bei einem Umsatz von 70 % abgebrochen, und die Reaktionsmischung einer basischen Extraktion zugeführt. Wie zu erwarten, lässt sich hierbei das Phenolderivat aus der organischen Phase abtrennen. Jedoch resultiert keine klare, wässrige Phenolatextrakt-Lösung. Aufgrund seines molekularen Aufbaus, dem Vorhandensein des langen hydrophoben 4-n-Alkylcyclohexyl-Restes neben dem hydrophilen Phenolatfragment, zeigt das Natriumphenolat seifenartiges Verhalten: Es kommt zu einer Anreicherung dieser Spezies an der Phasengrenzfläche unter Ausbildung einer schlecht abzutrennenden, wachstümlich-voluminösen Phase. Daher wurde dieses Verfahrenskonzept als nicht praktikabel eingestuft und nicht weiter verfolgt.

zu b): Ein zweiter denkbarer Lösungsansatz ist die basische Extraktion des noch zu etwa 2 % in dem Produkt der selektiven Hydrierung vorhandenen Phenols. Anschließend wird der Anteil an gebildeten Cyclohexanol-Isomeren durch Rückoxidation, beispielsweise durch Oppenauer-Oxidation oder an Titansilicalit mit Peroxiden, in das Cyclohexanon überführt.

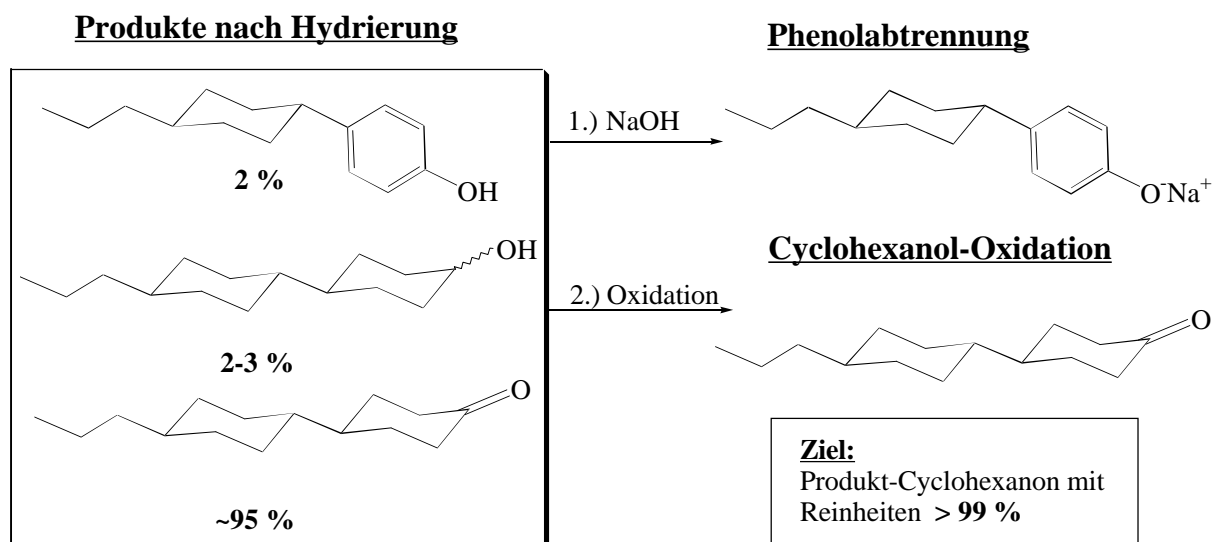


Abb. 2.59: Schema zur Kombination aus basischer Extraktion des Eduktphenols und nachfolgender Rückoxidation der Cyclohexanol-Isomeren.

Die Machbarkeit dieser Verfahrensvariante wurde jedoch nicht weiter untersucht, da der Vorteil, der um eins verminderten Anzahl an Reaktionsstufen gegenüber der gebräuchlichen Perhydrierungs-Rückoxidations-Route, nicht mehr gegeben wäre.

zu c): Als drittes Aufarbeitungskonzept wurde erwogen, die Cyclohexanolisomeren im Reaktionsgemisch durch eine chemische Reaktion in ein basisch gut extrahierbares Derivatpaar zu überführen. Ein solches Derivatisierungsreagenz sollte weitestgehend vollständigen Umsatz in der Reaktion mit den abzutrennenden Alkoholen aufweisen, zudem inert gegenüber dem Cyclohexanonprodukt sein. Als mögliche Derivatisierungsreaktion zu basisch extrahierbaren Cyclohexanolprodukten wurde die Umsetzung mit Sulfonierungsreagenzien ausgemacht. Aus den Nebenprodukt-Alkoholen sollten demnach durch Umsetzung mit diesen Derivatisierungsmitteln die aciden Monoalkylschwefelsäureester entstehen.

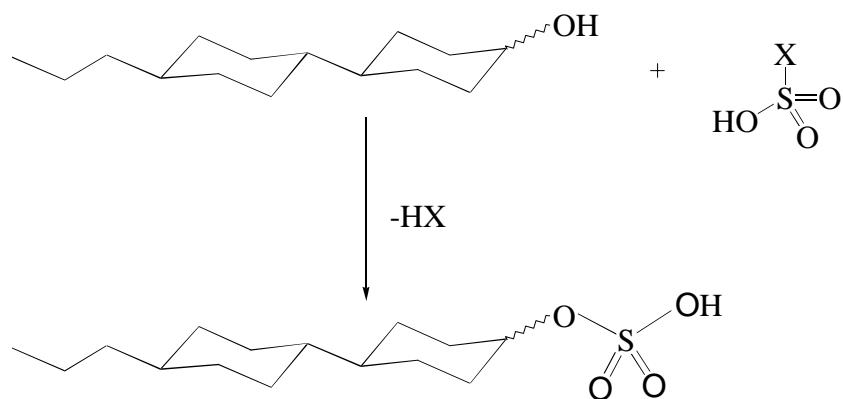


Abb. 2.60: Umsetzung der Cyclohexanol-Nebenprodukte zu basisch extrahierbaren Schwefelsäureestern.

Anschließend sollten die derivatisierten Cyclohexanole problemlos durch Extraktion mit Natronlauge aus der organischen, cyclohexanonhaltigen Phase entfernenbar sein.

Erste Versuche wurden mit Chlorsulfonsäure (vgl. Abb. 2.60 mit $X = \text{Cl}$) an einem hypothetischen, durch Mischung hergestellten Hydrierprodukt bestehend aus 90 % des Cyclohexanonderivats und 10 % des Alkoholisomerenpaares in o-Xylol durchgeführt. In der Tat zeigte sich eine fast quantitative Abreicherung der Cyclohexanole in der organischen Phase nach Extraktion mit 10 %-iger Natronlauge. Nachteilig jedoch für die Extraktion ist das seifenartige Verhalten der gebildeten Alkylsulfate, die sich wie auch oben für die Natriumphenolate beschrieben an der Phasengrenze anreichern.

Mit dem Pyridin-Sulfon-Komplex wurde ein weiteres Sulfonierungsmittel eingesetzt. Diese Verbindung hat den Vorteil als Feststoff gut handhabbar zu sein. Zudem zeigt Pyridin-Sulfon eine gute Hydrolysebeständigkeit an Luft.

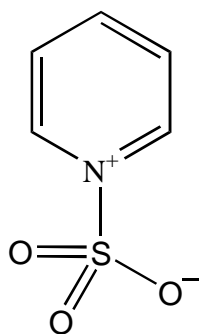


Abb. 2.61: Struktur des Schwefeltrioxid-Pyridin-Komplexes [53].

Ein weiterer entscheidender Vorteil zeigte sich bei Durchführung der Derivatisierungsversuche mit dem Pyridin-Sulfon-Komplex. Gibt man diese Verbindung in die xylolische, wiederum durch Mischen hergestellte hypothetische Reaktionslösung (9:1 Cyclohexanonderivat:Cyclohexanole) resultiert von Beginn an eine Suspension. Wie die gaschromatographische Analyse zu verschiedenen Zeitpunkten gezogener, filtrierter Proben zeigt, ändert sich mit der Versuchsdauer die Zusammensetzung des suspendierten Feststoffs und der Lösung. Durch den Einsatz des Pyridin-Sulfon-Komplexes kommt es zu einer Abreicherung der abzutrennenden Cyclohexanole, deren Peakfläche im Gaschromatogramm stetig abnimmt, ohne daß die aus den Alkylsulfatisomeren unter Analysebedingungen entstehenden Cyclohexen-Peakflächen nennenswert zunehmen. Dies bedeutet in der Konsequenz, daß die entstehenden Alkylsulfate in Form des Pyridiniumsalzes aus der Lösung ausfallen. Daher kann bei Verwendung des Pyridin-Sulfons auf eine basische, mit dem oben geschilderten Problem behaftete Extraktion im Anschluß an die Derivatisierung verzichtet werden: Nach erfolgter Derivatisierung der Cyclohexanole befreit man die xylolische Lösung durch eine einfache Filtration von der Alkylsulfatsalz-Suspension.

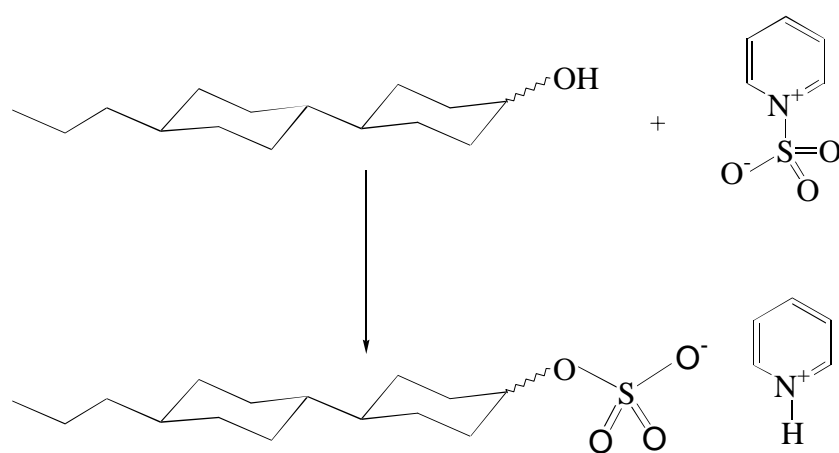


Abb. 2.62: Umsetzung der Cyclohexanolisomeren mit dem Schwefeltrioxid-Pyridin-Komplex zu den Alkylsulfat-Pyridinium-Salzen.

Wie weitere Versuche an Realhydrierlösungen, die als zusätzliche Komponente das Mutterphenol aufweisen, zeigen, ist auch diese Komponente durch Derivatisierung mit dem Pyridin-Sulfon-Komplex und anschließende Filtration entfernbar. Somit kann auch im Hinblick auf diese Substanz auf eine Extraktionsstufe verzichtet werden. Erstaunlicherweise

reagiert das Phenolderivat wesentlich langsamer mit dem Pyridin-Sulfon ab als die Hydroxygruppe der Cyclohexanolisomeren.

Nach Optimierung der Aufarbeitungsbedingungen ist es möglich, Cyclohexanone mit Reinheiten von größer 99,8 % zu erhalten. Der Verlust an Cyclohexanonkomponente bei der Aufarbeitung ist mit 1 - 2 % vernachlässigbar klein und auf Anhaftungen und Einschlüsse am Filterkuchen zurückzuführen.

2.10 Selektive Hydrierung weiterer Phenolderivate

Die Hydrierung des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenols kann mit guten Selektivitäten und Aktivitäten in o-Xylol an der Natriumcarbonat-belegten Palladium-Kohle durchgeführt werden. Es stellte sich die Frage nach der Übertragbarkeit des Verfahrens auf weitere Phenolderivate.

In einer ersten Versuchsreihe wurden n-Pentyl-, n-Butyl- und Ethylhomologes der oben genannten Verbindung im Satzbetrieb hydriert. Wie die in Tabelle 2.13 enthaltenen maximalen Cyclohexanonausbeuten zeigen, wirkt sich die Variation der n-Alkylflügelgruppe nicht signifikant auf das Hydrierergebnis aus.

Tab. 2.13: Hydrierergebnisse an weiteren 4-(4'-n-Alkylcyclohexyl)-phenolen.

Reaktionsbedingungen:

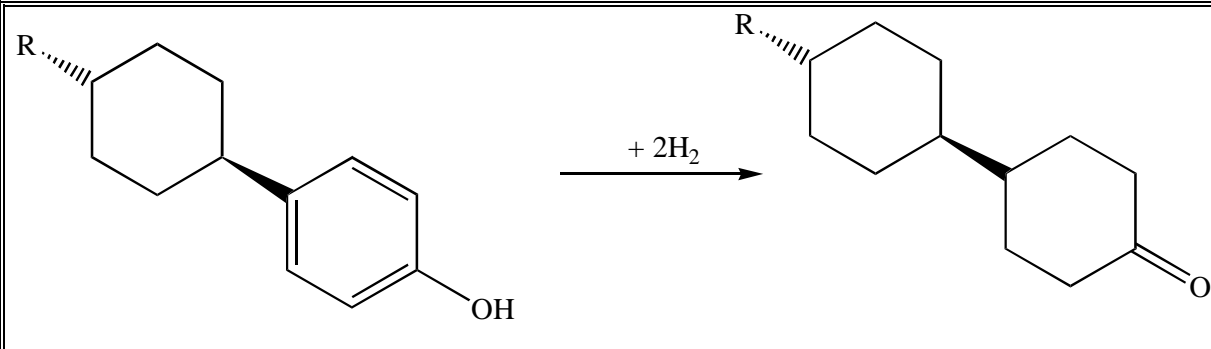
10 g Eduktphenol

100 mL o-Xylol

0,75 g Palladium-Kohle-5 %, sodabelegt (10 % (g/g))

5 bar Wasserstoffdruck

125 °C Reaktionstemperatur

		
Rest R	Ausbeute Cyclohexanonderivat / mol-%	Umsatz Phenolderivat / mol-%
Ethyl	95,6	99,7
n-Butyl	95,3	99,2
n-Pentyl	93,8	98,2

Auch für die in einer zweiten Versuchsreihe untersuchten Phenole lassen sich hohe Cyclohexanongehalte bei hohen Umsätzen erzielen. Etwas aus dem Rahmen fällt lediglich die Ausbeute an 4-Cyclohexanoncarbonsäureethylester von unter 90 % für die Umsetzung des 4-Salicylsäureethylesters.

Tab. 2.14: Ergebnisse der Hydrierung für verschiedene 4-substituierte Phenole.

Reaktionsbedingungen:

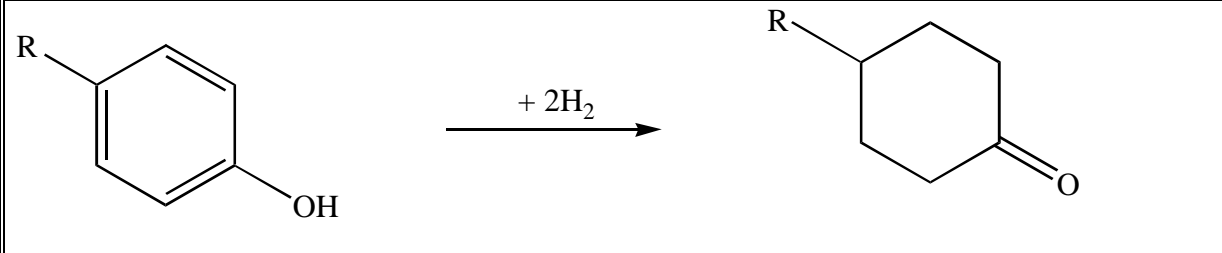
10 g Eduktphenol

100 mL o-Xylol

0,75 g Palladium-Kohle-5 %, sodabelegt (10 % (g/g))

5 bar Wasserstoffdruck

125 °C Reaktionstemperatur

		
Rest R	Ausbeute Cyclohexanonderivat / mol-%	Umsatz Phenolderivat / mol-%
Ethyl	92,9	97,8
n-Heptyl	95,6	99,6
Carbonsäureethylester	89,0	94,8

Ein interessanter Hydrierverlauf läßt sich für die Hydrierung von Biphenyl-4-ol beobachten: Bei diesem Substrat findet parallel zur Umsetzung der phenolischen Teilstruktur zum Produkt 4-Phenylcyclohexanon die Aufhydrierung des Phenylrestes zum 4-Cyclohexylphenol statt. Dies ist insofern bemerkenswert, als daß o-Xylol bei allen in diesem Lösungsmittel gemachten Versuchen keine Hydrierung zum 1,2-Dimethylcyclohexan aufwies. Abbildung 2.63 zeigt die ermittelten Konzentrations-Zeit-Verläufe für das Biphenyl-4-ol und die hieraus entstehenden Verbindungen 4-Phenylcyclohexanon und 4-Cyclohexylphenol.

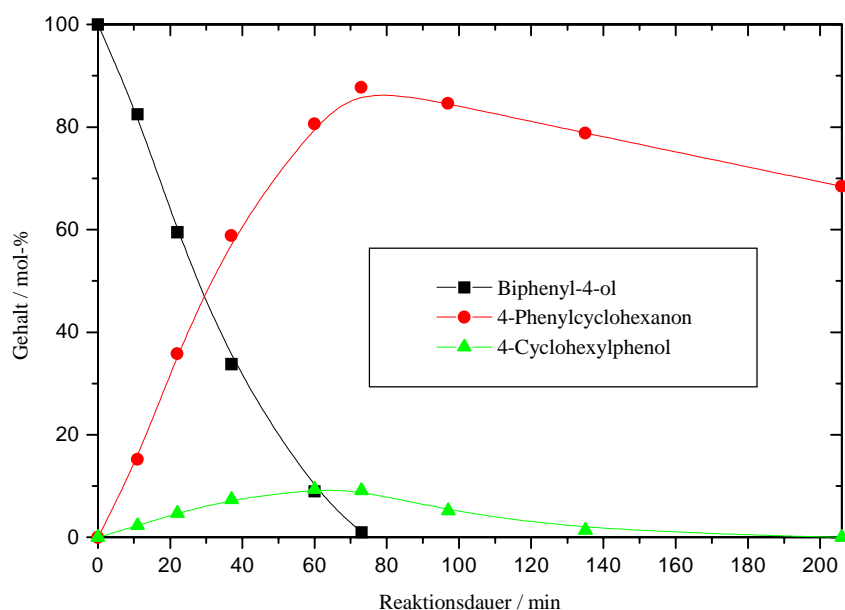


Abb. 2.63: Konzentrations-Zeit-Verläufe für Biphenyl-4-ol und die Hydrier-Primärprodukte.

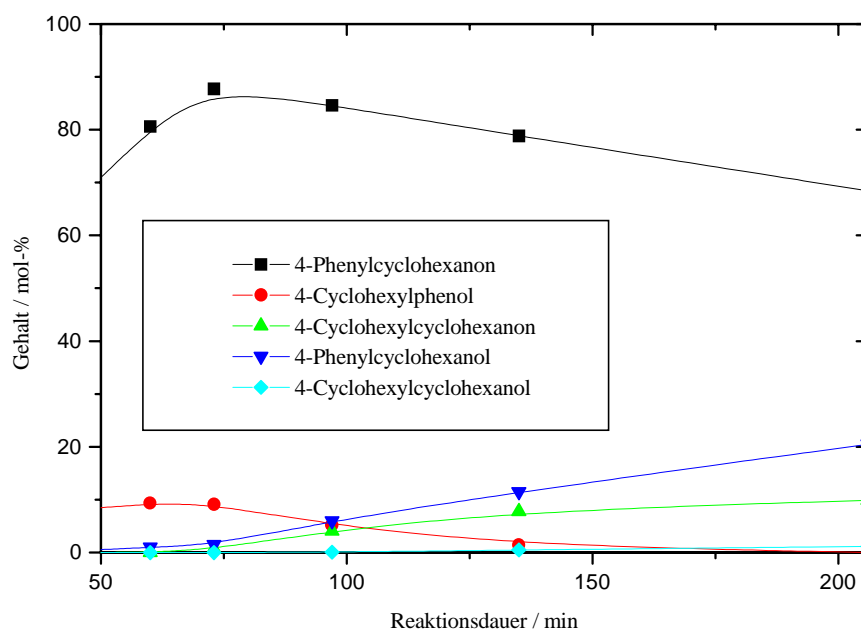


Abb. 2.64: Konzentrations-Zeit-Verläufe für die Hydrierprodukte der Biphenyl-4-ol-Hydrierung.

Reaktionsbedingungen:

10 g Biphenyl-4-ol in 100 mL o-Xylol

0,75 g Palladium-Kohle-5 %, sodabelegt (10 % (g/g))

5 bar Wasserstoffdruck

125 °C Reaktionstemperatur

Auffällig ist die ausschließliche Bildung der beiden Primärprodukte bis zu nahezu vollständigem Umsatz des Biphenyl-4-ols. Erst nachdem das Eduktphenol durch die Reaktion mit Wasserstoff nahezu quantitativ umgesetzt ist, können die Primärhydrierprodukte die Folgereaktion zu den höher gesättigten Sekundärprodukten (s. Abb. 2.64) eingehen.

Für die Hydrierung des Biphenyl-4-ols scheint eine konkurrierende Adsorption zwischen dem Edukt und den Erstprodukten um gemeinsame katalytisch aktiven Zentren vorzuliegen. Das zwei Phenylsysteme aufweisende Biphenyl-4-ol ist demzufolge selbst bei nahezu quantitativem Umsatz in der Lage, die beiden monoaromatischen Systeme 4-Cyclohexylphenol und 4-Phenylcyclohexanon vollständig vom Kontakt zu verdrängen. Für die Primärprodukte dagegen kann das Vorliegen einer kompetitiven Adsorption nicht beobachtet werden.

In der Tat scheint bei der Hydrierung des Biphenyl-4-ols die unterschiedlich große Adsorptionsstärke der verschiedenen Molekülfragmente den Verlauf der Reaktion maßgeblich zu bestimmen. Folgende Abstufung der Adsorptionsfähigkeit der Baugruppen kann aus den Konzentrations-Zeit-Kurven abgeleitet werden:

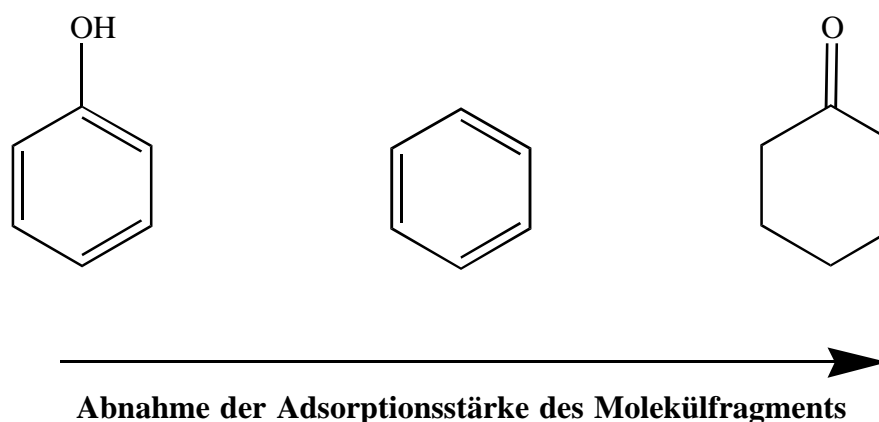


Abb. 2.65: Relative Abstufung der Adsorptionsstärke der unterschiedlichen Reste bei der Hydrierung von Biphenyl-4-ol.

Die Adsorptionsstärke des jeweiligen Moleküls setzt sich additiv aus den Teil-Adsorptionsstärken der zugrundeliegenden Baugruppen zusammen. So ist das einen Phenyl- und einen Phenolrest aufweisende Biphenyl-4-ol bis zu nahezu quantitativem Umsatz in der Lage, die lediglich ein Phenyl- bzw. ein Phenolrest tragenden Primärprodukte von der Katalysator-Oberfläche zu verdrängen. Erst nach Verbrauch des Edukts können das 4-Phenyl-

cyclohexanon und das 4-Cyclohexylphenol zu höher gesättigten Verbindungen hydriert werden. Dabei fällt auf, daß das Phenolderivat wesentlich schneller zu 4-Cyclohexylcyclohexanon abreagiert als das in etwa zehnfachen Konzentration vorliegende 4-Phenylcyclohexanon zu den 4-Phenylcyclohexanolen. Auch dieser Befund läßt sich mit der oben gemachten Adsorptionsstärken-Abstufung in Einklang bringen. Für die Hydrierung des Biphenyl-4-ols läßt sich aus den Konzentrations-Zeit-Verläufen folgendes Reaktionsnetzwerk ableiten:

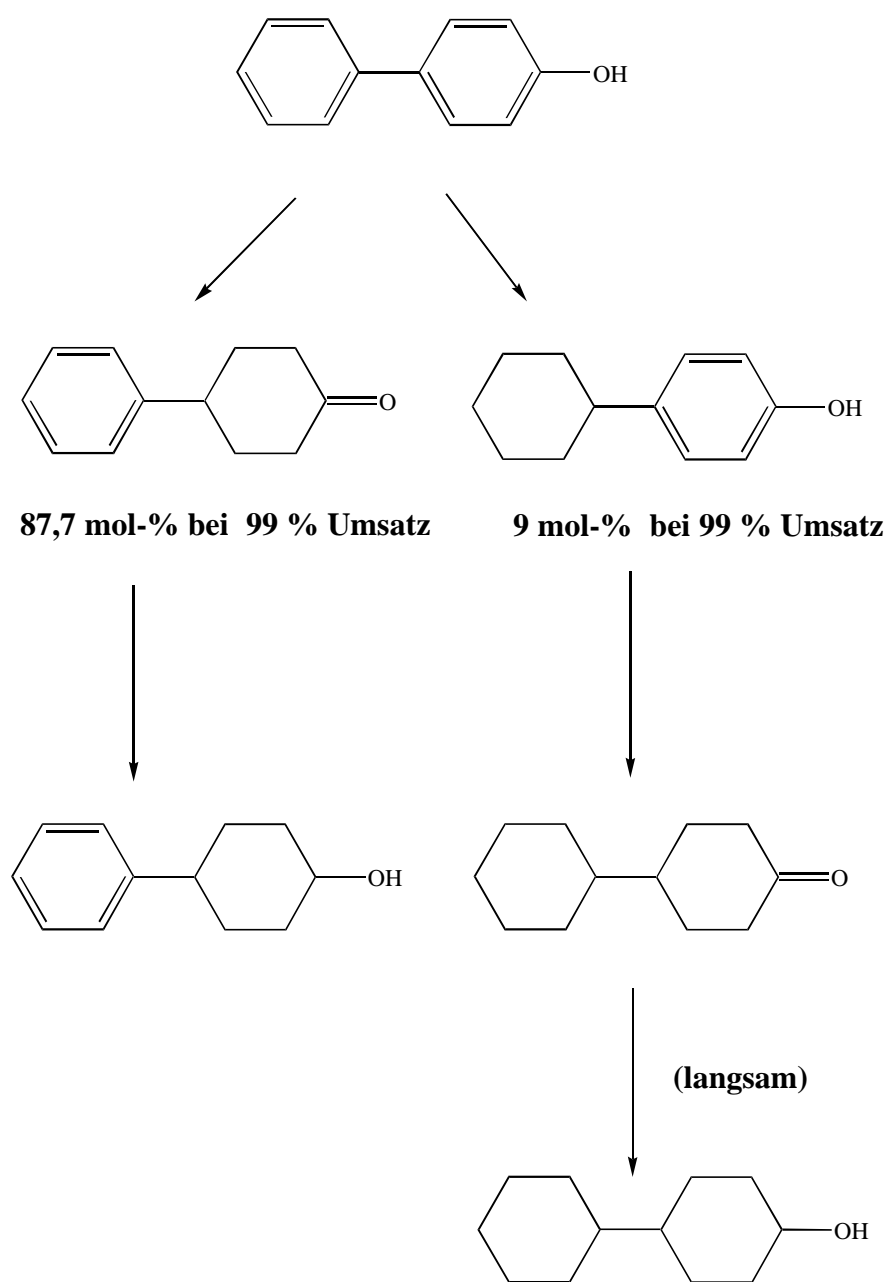


Abb. 2.66: Reaktionsnetzwerk der Biphenyl-4-ol-Hydrierung.

Da es lediglich am Biphenyl-4-ol zu einer Aufhydrierung des Phenylrestes kommt, ist von einer Aktivierung dieses Molekülrestes durch den phenolischen Rest auszugehen. Am 4-Phenylcyclohexanon kommt es nach Analyse des Reaktionsverlaufs zu keiner Aufhydrierung des aromatischen Restes, lediglich die Entstehung des 4-Phenylcyclohexanol-Isomerenpaares ist zu beobachten.

Zusammenfassend läßt sich aufgrund der in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse sagen, daß die selektive Flüssigphasenhydrierung von Phenolderivaten zu den Cyclohexanonanalogen in o-Xylol bei 125 °C und 5 bar Wasserstoffdruck mit guten bis sehr guten Resultaten durchführbar ist.

2.11 Vergleich des alten mit dem neuen Verfahren

Abschließend wird ein kurzer Vergleich des alten Perhydrierungs-Oxidations-Verfahrens mit der Syntheseroute aus Selektiv-Hydrierung und Pyridin-Sulfon-Derivatisierung angestellt. Die Abbildungen 2.67 und 2.68 zeigen nochmals schematisch die Reaktionsschritte beider Verfahren.

Abbildung 2.71 stellt die Fließschemata des alten (Abb. 2.71, links) und des neuen Verfahrens (Abb. 2.71, rechts) nochmals vergleichend gegenüber.

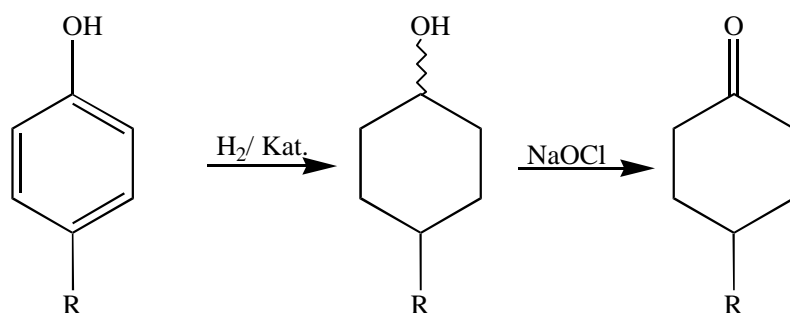


Abb. 2.67: Schema zur Synthese von Cyclohexanonen durch Perhydrierung und nachfolgende Oxidation.

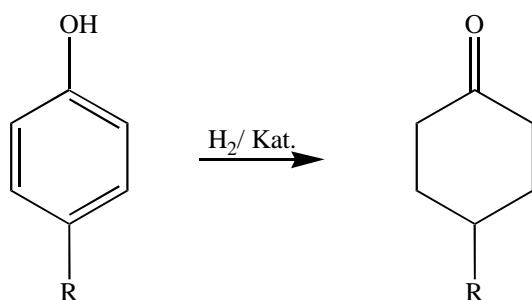


Abb. 2.68: Schema zur selektiven Hydrierung von Phenolen zu Cyclohexanonen.

Ein klarer Vorteil der direkten Umsetzung der Phenolderivate zu den Cyclohexanonanalogen ist die Vermeidung schwer abzutrennender Nebenprodukte. Bei dem gängigen Verfahren kann es bei der Hydrierung durch Hydrogenolyse zur Bildung unfunktionalisierter Kohlenwasserstoffe kommen (s. Abb. 2.69). Die Oxidation mit Chlorbleichlaugung kann zum Teil nicht unerhebliche Mengen an chlorierten Cyclohexanonderivaten liefern (s. Abb. 2.70).

Diese beiden Nebenreaktionen senken nicht nur direkt die Ausbeute an Cyclohexanon, sondern verursachen durch die notwendige Aufarbeitung weitere Wertproduktverluste.

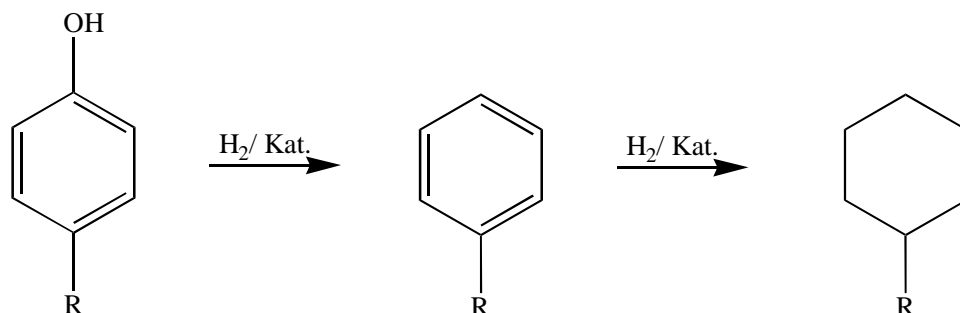


Abb. 2.69: Schema zur Bildung von Nebenprodukt-Kohlenwasserstoffen für das zweistufige, alte Verfahren der Cyclohexanondarstellung (vgl. Abb. 2. 67).

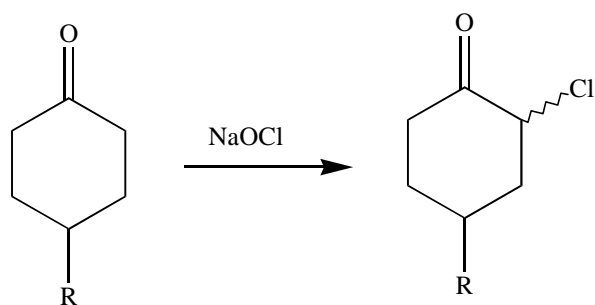


Abb. 2.70: Schema zur Bildung von unerwünschten, chlorierten Cyclohexanonen für das zweistufige, alte Verfahren der Cyclohexanondarstellung (vgl. Abb. 2. 67).

Bei der selektiven Hydrierung dagegen fällt als Nebenprodukt lediglich das Cyclohexanol-Isomerenpaar an. Die überhydrierten Verbindungen werden ebenso wie nicht-umgesetztes Phenol durch die Behandlung mit dem Pyridin-Sulfon-Komplex leicht zu gut abfiltrierbaren Derivaten umgesetzt. Diese Aufreinigung ist nicht zeitkritisch und bedarf keiner Überwachung der Umsetzung. Verbunden mit der Pyridin-Sulfon-Aufarbeitungsmethode ist ein Verlust von etwa 5 % des Phenoleinsatzes. Der resultierende Filterkuchen wird der Verbrennung zugeführt. Durch die Aufarbeitung der Hydrierlösung mit dem Sulfonierungsreagenz wird der Umgang mit großen Mengen Natriumhypochlorit-Lösung

vermieden. Zudem ist bei der neuen Verfahrensvariante ein Wechsel des Lösungsmittels nach der Hydrierung für die weitere Aufarbeitung nicht notwendig, man arbeitet durchgehend bis zum Endprodukt-Cyclohexanon in einem Solvens. Dagegen ist bei der Perhydrierungs-Oxidations-Route der Wechsel des Lösungsmittels notwendig.

Das wichtigste Argument für das neue Verfahren sind vor allem die reproduzierbaren, hohen Reinheiten des Cyclohexanonderivat-Produkts von über 99,5 %. Bei den Cyclohexanonen handelt es sich um Zwischenprodukte. Der Einsatz der wesentlich reineren Cyclohexanon-Derivate in den Folgestufen hat einen profunden Einfluß auf deren Ausbeuten. Somit läßt sich durch Verwendung der durch Selektiv-Hydrierung und Pyridin-Sulfon-Aufreinigung gewonnenen Ketone die Produktion von Ausschuß und somit letzten Endes noch teureren Abfalls in der weiteren LC-Synthese stark vermindern. Zudem ist zu bedenken, daß Flüssigkristall-Mischungen aus bis zu zwanzig verschiedenen Komponenten hergestellt werden. Um das gewünschte jeweilige Phasenverhalten einer Mischung reproduzierbar einstellen zu können, werden hohe Reinheitsforderungen an die Komponenten gestellt.

Ein weiterer Vorteil der selektiven Hydrierung der Phenole zu den Cyclohexanonen ist die Verwendung des in den letzten Jahren gegenüber Rhodium wesentlich billigeren Palladiums; es muß jedoch angemerkt werden, daß der Edelmetallsektor ein sehr dynamisches Geschäftsfeld darstellt. Trends auf diesem Markt sind schwer vorhersagbar. Dies bedeutet, daß der Vorteil der Verwendung des billigeren Palladiums durch Marktentwicklungen egalisiert werden kann.

Zusammenfassend kann man sagen, daß das Verfahren aus selektiver Hydrierung und Aufreinigung des Rohcyclohexanons mit Pyridin-Sulfon eine stark verbesserte, konstante Produktreinheit bei etwa 30 % niedrigeren Herstellkosten liefert. Die erzielten Ausbeuten an Cyclohexanonstufe sind nur unwesentlich schlechter als für das alte Verfahren.

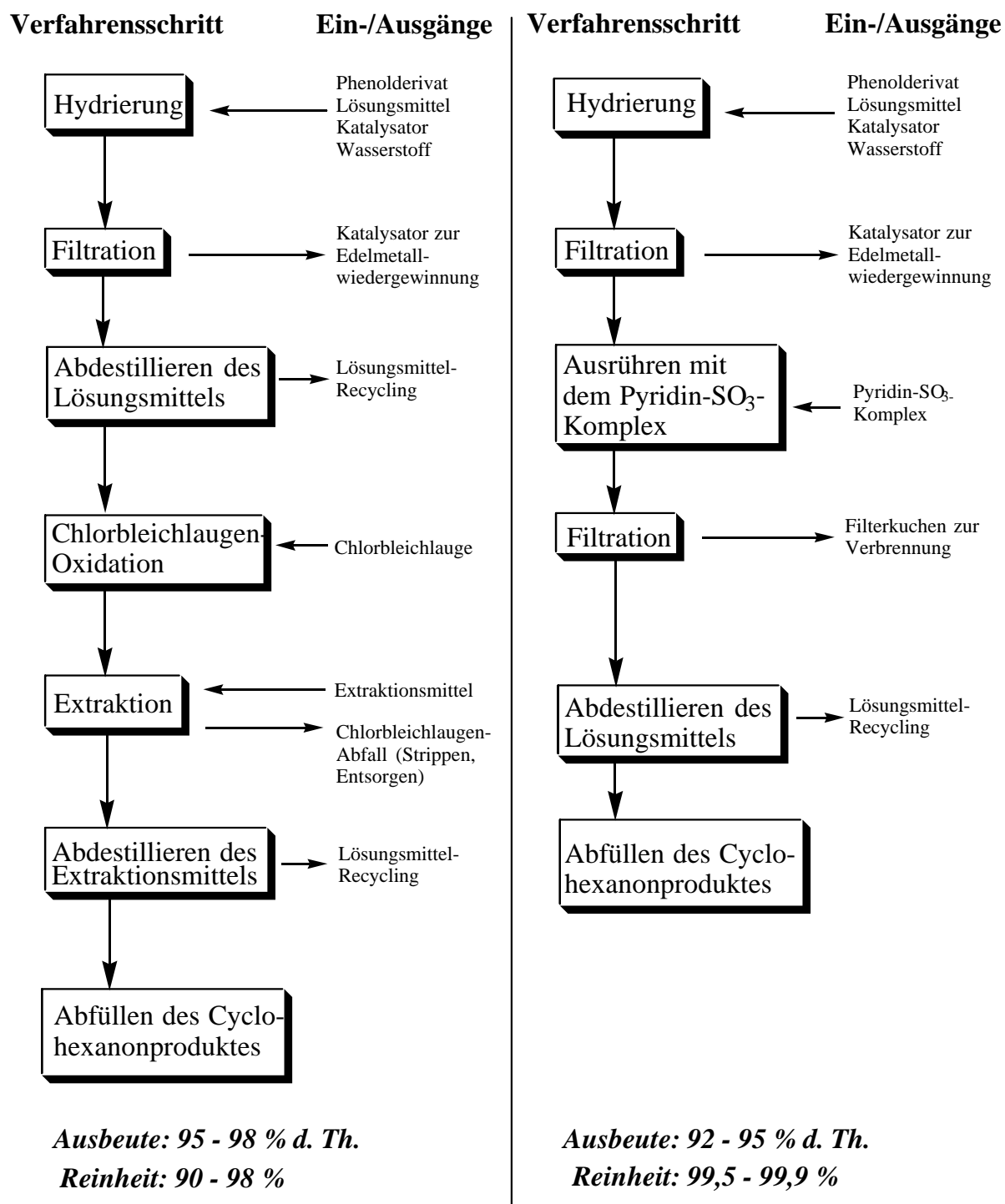


Abb. 2.71: Fließschemata für die Perhydrierungs-Oxidations-Route zur Darstellung von Cyclohexanon aus Phenolen (links) und für das Verfahren aus Selektiv-Hydrierung und Pyridin-Schwefeltrioxid-Ausrührung der Nebenprodukte bzw. Eduktphenol (rechts).

3. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Kinetik der selektiven Hydrierung von Phenolen zu den Cyclohexanonanaloga am Beispiel des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol untersucht. In Batch-Versuchen wurde eine Optimierung der Reaktion im Hinblick auf den Katalysatortyp (Metall, Träger, Dotiersalz), das verwendete Lösungsmittel sowie zu wählenden Druck- und Temperaturbereich vorgenommen. Der Vergleich der Hydrierergebnisse für die **Edelmetalle** Palladium, Platin und Rhodium auf einem identischen Kohleträger zeigt, daß das erstgenannte katalytisch aktive Metall die besten Selektivitäten für die Reaktion zum Cyclohexanonderivat aufweist. Zudem kann aus den ermittelten Selektivitäts-Umsatz-Kurven geschlossen werden, daß an Palladium und Platin ein reiner Folgemechanismus vorliegt. Dies bedeutet, daß es an diesen Metallen unter den Versuchsbedingungen zu keiner Direkthydrierung des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol zu den Cyclohexanol-Isomeren kommt. Ein anderes Reaktionsnetzwerk kann für die Hydrierung an der Rhodium-Kohle aus der Selektivitäts-Umsatz-Kurve abgeleitet werden. An diesem Katalysator kommt es neben der Folgereaktion über das Cyclohexanon-Intermediat auch zu einer Direkthydrierung zu dem Cyclohexanol-Isomerenpaar.

Untersucht man für Palladium den Einfluß des **Katalysatorträgers** (Aktivkohle, Aluminiumoxid und Kieselgel) auf die Katalysatorleistung, so ist zu erkennen, daß die Hydrierung an dem Aktivkohle-Kontakt wesentlich schneller verläuft als die Umsetzung an dem Palladium-Aluminiumoxid-Kontakt. Die Aktivkohle weist eine etwa doppelt so große spezifische Oberfläche als das Aluminiumoxid auf. Mit dieser Größe nehmen in der Regel die Dispersion und die Oberfläche des aufgetragenen Metalls zu. Es ist davon auszugehen, daß dieser Zusammenhang zu der höheren Hydrieraktivität des kohlegetragerten Palladiums führt. Durch Belegung der Palladium-Kohle und des Palladium-Aluminiumoxid-Kontakts mit **Natriumcarbonat** lassen sich für beide Katalysatoren sowohl die Aktivität und vor allem auch die Selektivität zum Cyclohexanonderivat erheblich steigern. Dieses Ergebnis ist ein starker Hinweis darauf, daß die Hydrierung von Phenolat-Oberflächenspezies an Palladium-katalysatoren mit hohen Selektivitäten und hohen Aktivitäten erfolgt. Bringt man dieses Salz dagegen auf die verwendete Platin- und Rhodium-Kohle auf, bietet sich ein entgegengesetztes Bild. Für beide Katalysatoren nehmen sowohl die Hydrieraktivitäten als auch die Selektivitäten zum Cyclohexanonderivat ab. Es ist zu vermuten, daß die an Platin und Rhodium generierten Wasserstoff-Spezies eine andere Reaktivität gegenüber dem Phenolat-Adsorbat aufweisen, als dies für Palladium der Fall ist.

Vergleicht man die Hydrierergebnisse an der soda-dotierten Palladium-Kohle in verschiedenen **Lösungsmitteln**, so weist die Selektivität der Reaktion bei Verwendung unpolarer Solventien die höchsten Werte auf. Da Aromaten wie Toluol, o-Xylol oder Anisol unter Reaktionsbedingungen nicht aufhydriert werden, steht deren Einsatz als Lösungsmittel für die untersuchte Reaktion nichts im Wege.

Nachfolgend wurden, um den positiven Effekt des Natriumcarbonats auf die Aktivität und Selektivität der (Palladium-katalysierten) Hydrierung besser zu verstehen, weitere **Natrium-Salze** auf den Palladium-Kohle-Kontakt aufgezogen und in die Hydrierung des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenols eingesetzt. Deutlich ist aus den Hydrierergebnissen zu erkennen, daß von den untersuchten Salzen lediglich diejenigen, die sich in Wasser mit basischer Reaktion lösen, die Selektivität und Aktivität des Katalysators beträchtlich erhöhen.

Eine Erhöhung des **Wasserstoffdrucks** senkt für identische Umsätze die Selektivität der Reaktion zum Cyclohexanon-Intermediat. Jedoch deuten Selektivitäten von 100 % bis zu Phenolumsätzen von 20 % selbst bei einem Druck von 50 bar auf das unveränderte Vorliegen eines reinen Folgemechanismus hin. Dieser Befund steht im Gegensatz zu den Ergebnissen einer japanischen Forschergruppe, die verminderte Selektivitäten als Funktion des Wasserstoffdrucks mit der zunehmenden Wichtigkeit der Direkthydrierung (zu Cyclohexanol) erklärt.

In dieser Arbeit wurde eine **Apparatur** konzipiert und aufgebaut, die es erlaubt, an einem kontinuierlich betriebenen Rührkessel unter Verwendung eines Suspensions-Katalysators die Kinetik von Flüssigphasen-Hydrierungen zu vermessen. Die Problematik aus der Katalysator-Suspension des Reaktors, einen Palladium-Kohle-freien, konstanten Produktstrom zu entnehmen, wurde durch den Einbau einer 0,2 µm-Sintermetallfritte und den Einsatz einer windgesichteten Palladium-Kohle gelöst. Dieser Versuchsaufbau erlaubt es, die Gradientenfreiheit (Temperatur, Konzentration) des idealen Rührkessels und die literaturbekannt sehr guten Katalysatorwirkungsgrade und Wärmetransportkoeffizienten des feinkörnigen Kontakts zu nutzen.

Kalkulative und experimentelle Kriterien zum Einfluß von **Stofftransportprozessen** auf die Reaktionsgeschwindigkeit schließen eine Limitierung der Phenolderivathydrierungsrate aus. Demnach bleiben die Diffusion im Korn und Stoffübergangsphänomene an den Phasengrenzflächen ohne Auswirkung auf die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten.

Die Auswertung der experimentellen Daten zur **Kinetik** der 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol-Hydrierung läßt für kleine Konzentrationen eine Phenol-Reaktionsordnung von 1

erkennen. Mit Zunahme der stationären Konzentration nimmt die Reaktionsordnung des Phenolderivats stetig ab und wird schließlich 0. Bei höheren Reaktionstemperaturen wird die maximale, konstante Verbrauchsgeschwindigkeit des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenols erst bei höheren Konzentrationen erreicht.

Für das 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-cyclohexanon kann kein funktioneller Zusammenhang zwischen dessen Konzentration und der Bildungsgeschwindigkeit der alkoholischen Hydrierprodukte erkannt werden. Diese Reaktion ist nullter Ordnung bezüglich des Cyclohexanonderivats.

Die Untersuchung zum wechselseitigen Einfluß von Phenol- und Cyclohexanon-Derivat legt die Vermutung nahe, daß die aktiven Zentren dieser zwei Substrate nicht identisch sind. Es kommt zu keiner Konkurrenz-Situation und die Geschwindigkeit beider Teilreaktionen wird durch eine Erhöhung der Konzentration der anderen Komponente nicht modifiziert.

Die Wasserstoff-Reaktionsordnung der Cyclohexanonderivat-Hydrierung ist mit einem Wert von 1 größer als die der Umsetzung des 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenols (Wert 0,5). Somit läßt sich die Wasserstoffdruck-Abhängigkeit der Selektivität bezüglich des Cyclohexanon-Derivats zwanglos folgendermaßen erklären: Die mit zunehmenden Druck relativ stärker beschleunigte Hydrierung des Ketonkörpers führt zu verminderten Selektivitäten als Funktion des Phenolderivat-Umsatzes.

Satzweise durchgeführte Experimente an weiteren Phenolderivaten zeigten eine gute bis sehr gute **Übertragbarkeit der Reaktion**. Bei der Hydrierung des Biphenyl-4-ols kommt es nicht nur zur Bildung des erwarteten 4-Phenylcyclohexanon, sondern es bildet sich zu etwa 10 % das 4-Cyclohexylphenol als weiteres Primärprodukt. Dieses erstaunliche Ergebnis ist durch eine Aktivierung des Phenylrestes erklärbar, wie es formal durch das Phenologie-Prinzip ausgedrückt wird.

Zur **Reinigung des Rohcyclohexanon-Produktes** wurde eine Aufarbeitung ausgearbeitet. Die resultierenden Hydrierprodukte, die etwa 95 % der theoretischen Ausbeute an Cyclohexanon-Derivat enthalten, können durch eine Ausrührung mit dem Pyridin-Sulfon-Komplex sowohl vom Eduktphenol als auch von den überhydrierten Cyclohexanolen befreit werden. Hierbei kommt es durch das oben genannte Reagenz zu einer Sulfonierung der Phenol- und Cyclohexanol-Hydroxygruppen und die jeweiligen Aryl- bzw. Alkylhydrogensulfate entstehen. Diese Schwefelsäureester werden in Form der in Toluol und o-Xylol unlöslichen Pyridinium-Salze abfiltriert. Es resultieren Cyclohexanon-Endprodukte mit Reinheiten größer 99,5 %.

Ein **Vergleich des alten mit dem in dieser Arbeit ausgearbeiteten neuen Verfahren** zeigt: Aufgrund der höheren und reproduzierbaren Cyclohexanon-Reinheiten bei nur unwesentlich schlechteren Ausbeuten stellt die Selektivhydrierung mit nachfolgender Pyridin-Schwefeltrioxid-Ausrührung das Verfahren der Wahl dar. Dagegen weist das Cyclohexanonprodukt der Perhydrierungs-Oxidations-Route große Schwankungen bezüglich Ausbeute und Reinheit auf. Die **Kosten** für das neue Verfahren liegen bei etwa 70 % der alten Herstellungskosten für die Stufen von Phenolderivat zum zugehörigen Cyclohexanon.

4. Abkürzungsverzeichnis

Symbol	Bedeutung	Einheit
a_K	Katalysatoroberfläche	$[\text{cm}^2]$
a_{gl}	spezifische Phasengrenzfläche Gas / flüssig	$[\text{cm}^{-1}]$
a_{ls}	spezifische Phasengrenzfläche flüssig / fest	$[\text{cm}^{-1}]$
c	Konzentration	$[\text{mol l}^{-1}]$
D	Diffusionskoeffizient	$[\text{cm}^2 \text{s}^{-1}]$
d_p	Katalysatorkorndurchmesser	$[\text{cm}]$
E_A	Aktivierungsenergie	$[\text{kJ mol}^{-1}]$
$F(t)$	Verweilzeitsummenkurve	$[-]$
g	Erdbeschleunigung	$[\text{m s}^{-2}]$
$\Delta_f G^\circ$	freie molare Standard-Bildungsenthalpie	$[\text{kJ mol}^{-1}]$
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	
k_{gl}	Stoffübergangskoeffizient Gas / flüssig	$[\text{cm s}^{-1}]$
k_{ls}	Stoffübergangskoeffizient flüssig / fest	$[\text{cm s}^{-1}]$
K	Adsorptionskonstante	$[\text{l mol}^{-1}]$
L_c	charakteristische Katalysatorlänge	$[\text{cm}]$
m	Masse	$[\text{g}]$
M	Molmasse	$[\text{g mol}^{-1}]$
N_{Pe}	Peclet-Zahl	$[-]$
\dot{n}	Stoffmengenstrom	$[\text{mol min}^{-1}]$
p	Druck	$[\text{Pa}]$
r	Reaktionsgeschwindigkeit	$[\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}]$
R	Rührgeschwindigkeit	$[\text{min}^{-1}]$
t	Zeit	$[\text{min}]$
T	Temperatur	$[\text{K}]$
\dot{v}	Volumenstrom	$[\text{cm}^3 \text{min}^{-1}]$
V	Volumen	$[\text{cm}^3]$
V_i	molares Volumen der Substanz i an ihrem Siedepunkt	$[\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}]$
η	Katalysatorwirkungsgrad	$[-]$
ε	Katalysatorporosität	$[-]$
ϕ	lösungsmittelabhängiger Assoziationsparameter	$[-]$
ϕ_K	Weisz-Modul	$[-]$
ρ	Dichte	$[\text{g cm}^{-3}]$
ρ_{KS}	scheinbare Katalysatordichte	$[\text{g cm}^{-3}]$
τ	mittlere Verweilzeit	$[\text{min}]$
μ	dynamische Viskosität	$[\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}]$
Θ	Bedeckungsgrad	$[-]$

Indizes

e	Werte nach der Reaktion
eff	effektiv
i	Teilchensorte i
int	intrinsisch
K	Katalysator
Kr	Kreislauf
l	flüssig
R	Reaktor
s	fest
S	Substrat
o	Werte vor der Reaktion

Abkürzungen

BET	Verfahren zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen nach Brunauer, Emmet und Teller
GC	Gaschromatographie
jato	Jahrestonnen
KA-Öl	Keton-Alkohol-Öl
Kat	Katalysator
LC	Flüssigkristall (liquid crystal)
M	Rührmotor
MS	Massenspektrometrie
Pd	Palladium
PID	Parallel-Integral-Differential (Regelverhalten des PID-Reglers)
Pt	Platin
RaNi	Raney-Nickel
Rh	Rhodium
SiO ₂	Siliciumdioxid
TN	twisted nematic
TOF	turn over frequency

5. Literaturverzeichnis

- [1] **K. Weissermel, H.-J. Arpe**, Industrielle Organische Chemie, VCH-Verlag, Weinheim, 3. Aufl., **1988**.
- [2] **P. Rylander**, Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis, Academic Press, New York, **1979**.
- [3] **J. M. Thomas, W. J. Thomas**, Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis, VCH-Verlag, Weinheim, **1996**.
- [4] **E. G. Schlosser**, Heterogene Katalyse, VCH-Verlag, Weinheim, **1972**.
- [5] **M. T. Musser**, Cyclohexanol and Cyclohexanone, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, Electronic Release, **1998**.
- [6] **H.-J. Neumann, H. Schaefer, H. Oberender, D. Timm, H. Meye, G. Pohl**, Entwicklung und Anwendung des Verfahrens der selektiven Phenolhydrierung für die Herstellung von Cyclohexanon im VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, *Chem. Tech.*, 29, **1977**, 38.
- [7] **G. G. Joris, J. Vitrone, Jr.**, Hydrogenation of Phenol, US-Patent 2 829 166, **1958**.
- [8] **Scientific Design**, BE 598 094, **1960**.
- [9] **H. E. Ungnade**, *J. Org. Chem.*, 13, **1948**, 361.
- [10] **A. Mandelbaum, M. Cais**, *J. Org. Chem.*, 26, **1961**, 2633.
- [11] **F. Asinger et al.**, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 672, **1964**, 103.
- [12] **S. Shiotani et al.**, *Chem. Pharm. Bull.*, 20, **1972**, 277.
- [13] **M. N. Galbraith**, *Aust. J. Chem.*, 16, **1963**, 112.
- [14] **R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling**, The Properties of Liquids and Gases, 4th Edition, McGraw-Hill, New York, **1987**.
- [15] **Du Pont**, GB 777 087, **1957**.
- [16] **A. Hideyuki, K. Akio**, Process for Preparing Cyclic Olefins by Selective Partial Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons, US-Patent 4 197 415, **1980**.
- [17] **O. Bayer**, Leverkusen, Privatmitteilung, zitiert aus **H. Stetter**, Ketone, in **E. Müller** (Hrsg.), Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Thieme Verlag, Stuttgart, 4. Aufl., 7 / 2a, **1973**, 850.
- [18] **F. Reinitzer**, *Monatsh. Chem.*, 9, **1988**, 421.

- [19] **M. Schadt, W. Helferich**, *Appl. Phys. Lett.*, **18**, **1971**, 127.
- [20] **H. Schubert, W. Schulze, H. J. Deutscher, V. Uhlig, R. Kuppe**, *J. Phys.(Paris) Coll.*, **1975**, 379.
- [21] **F. Vögtle**, *Supramolekulare Chemie*, Teubner Verlag, Stuttgart, **1989**.
- [22] **P. Sabatier**, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **44**, **1911**, 1984.
- [23] **V. Grignard, G. Mingasson**, *Bull. Soc. Chim.*, (4) **41**, **1927**, 761.
- [24] **Stamicarbon N. V.**, Process for Preparing Cyclohexanone, GB-Patent 890 095, **1962**.
- [25] **W. Pritzkow, P. Rudloff**, unveröffentlichte Ergebnisse, zitiert in [6].
- [26] **G. Neri, A. M. Visco, A. Donato, C. Milone, M. Malentacchi, G. Gubitosa**, *Appl. Catal. A*, **110**, **1994**, 49.
- [27] **M. E. Dry, T. Shingles, L. J. Boshoff, G. J. Oosthuizen**, *J. Catal.*, **15**, **1969**, 190.
- [28] **P. Berteau, M. A. Kellens, B. Delmon**, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, **1991**, 1425.
- [29] **C. Morterra, G. Magnacca, G. Cerrato, N. Del Favero, F. Filippi, C. V. Folonari**, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, **1993**, 135.
- [30] **R. Taylor, K. H. Lundlum**, *J. Phys. Chem.*, **76**, **1972**, 2882.
- [31] **K. Tanabe, T. Nishizaki**, in **G. C. Bond, P. B. Wells, F. C. Tompkins** (Editors), Proceedings 6th International Congress on Catalysis, Chemical Society Letchworth, **1991**, 863.
- [32] **B. Xu, T. Yamaguchi, K. Tanabe**, *Mater. Chem. Phys.*, **19**, **1980**, 291.
- [33] **R. J. Duggan, E. J. Murray, L. O. Winstrom**, Process for the Production of Cyclohexanone, US-Patent 3 076 810, **1963**.
- [34] **J. F. Van Peppen, W. B. Fisher, C. H. Chan**, *Chem. Ind. (Dekker)*, **22**, **1985**, 355.
- [35] **L. J. Dankert, D. A. Permoda**, Preparation of 2-Substituted Cyclohexanones, US-Patent 3 124 614, **1964**.
- [36] **J. J. Zwicky, G. Gut**, *Chem. Eng. Sci.*, **33**, **1978**, 1363.
- [37] **S. Nishimura, M. Higashijima**, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, **1992**, 824.
- [38] **S. Nishimura, M. Higashijima**, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, **1992**, 2955.

- [39] **E. Fitzer, W. Fritz, G. Emig**, Technische Chemie, Springer Verlag, Berlin, 4. Aufl., **1995**.
- [40] **M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken**, Chemische Reaktionstechnik, Thieme Verlag, Stuttgart, **1987**.
- [41] **R. V. Chaudhari, M. G. Parande, P. A. Ramachandran, P. H. Brahme, H. G. Vadgaonkar, R. Jaganathan**, *A. I. Ch. E. Journal*, **31**, **1985**, 1891.
- [42] **S. Nishimura, S. Ohbuchi, K. Ikeno, Y. Okada**, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, **1984**, 2557.
- [43] **M. Minabe, K. Watanabe, Y. Ayabe, M. Yoshida, T. Toda**, *J. Org. Chem.*, **52**, **1987**, 1745.
- [44] **J. M. Berty**, *Chem. Eng. Progr.*, **70** (5), **1974**, 78.
- [45] **J. J. Carberry**, *Ind. Eng. Chem.*, **56**, **1964**, 39.
- [46] **C. N. Satterfield**, Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis, Colonial Press Clinton, **1977**.
- [47] **G. W. Roberts**, The Influence of Mass and Heat Transfer on the Performance of Heterogeneous Catalysts in Gas-Liquid-Solid-Systems;
in: **P. N. Rylander, H. Greenfield** (Hrsg.), Catalysis in Organic Synthesis , Academic Press, New York, **1976**.
- [48] **W. K. Lewis, W. G. Whitman**, Principles of Gas Adsorption, *Ind. Eng. Chem.*, **16**, **1924**, 1215.
- [49] **H. Yagi, F. Yoshida**, Gas Absorption by Newtonian and Non-Newtonian Fluids in Sparged Agitated Vessels, *Ind. Eng. Chem. Proc. Design and Devel.*, **14** (4), **1975**, 488.
- [50] **P. L. T. Brian, H. B. Hales**, Effects of Transpiration and Changing Diameter on Heat and Mass Transfer to Spheres, *A. I. Ch. E. Journal*, **15**, **1969**, 419.
- [51] **C. R. Wilke, P. Chang**, Correlation of Diffusion Coefficients in Dilute Solution, *A. I. Ch. E. Journal*, **1**, **1955**, 264.
- [52] **A. Wheeler**, *Adv. Catal.*, **3**, **1951**, 313.
- [53] **T. Eicher, S. Hauptmann**, Chemie der Heterocyclen, Thieme Verlag, Stuttgart, **1994**.

6. Anhang

Versuch Nummer 1

Einsatz: 10 g 4-(4-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol
Lösungsmittel: 100 mL 2-Propanol
Katalysator: 0,75 g Palladium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g)
Wasserstoffdruck: 5 bar
Reaktionstemperatur: 110 °C

Reaktionszeit / min	Phenolgehalt / mol-%	Cyclohexanon-gehalt / mol-%	Cyclohexanol-gehalt / mol-%	Gehalt Kohlenwasserstoffe / mol-%
0	100	0	0	0
10	89,9	9,8	0,3	0
25	78,0	21,1	0,9	0
45	60,8	36,5	2,7	0
80	38,6	55,8	5,6	0
110	27,5	62,7	9,8	0
170	18,2	59,3	22,5	0

Versuch Nummer 2

Einsatz: 10 g 4-(4-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol
Lösungsmittel: 100 mL 2-Propanol
Katalysator: 0,75 g Platin-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g)
Wasserstoffdruck: 5 bar
Reaktionstemperatur: 80 °C

Reaktionszeit / min	Phenolgehalt / mol-%	Cyclohexanon-gehalt / mol-%	Cyclohexanol-gehalt / mol-%	Gehalt Kohlenwasserstoffe / mol-%
0	100	0	0	0
10	79,6	3,6	15,1	1,7
25	70,1	1,7	26,4	1,8
45	64,8	1,0	32,3	1,9
80	54,3	0,6	43,0	2,1

Versuch Nummer 3

Einsatz: 10 g 4-(4-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol
Lösungsmittel: 100 mL 2-Propanol
Katalysator: 0,75 g Rhodium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g)
Wasserstoffdruck: 5 bar
Reaktionstemperatur: 80 °C

Reaktionszeit / min	Phenolgehalt / mol-%	Cyclohexanon-gehalt / mol-%	Cyclohexanol-gehalt / mol-%	Gehalt Kohlenwasserstoffe / mol-%
0	100	0	0	0
10	87,3	8,1	3,0	1,6
25	60,0	23,6	12,5	3,9
45	39,0	32,0	23,3	5,2
80	22,8	33,7	33,4	10,1
110	5,4	3,9	47,3	13,4
170	0,5	2,3	82,2	14,4

Versuch Nummer 4

Einsatz: 10 g 4-(4-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol
Lösungsmittel: 100 mL 2-Propanol
Katalysator: 0,75 g Palladium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g),
Soda-Gehalt 10 % (g/g)
Wasserstoffdruck: 5 bar
Reaktionstemperatur: 110 °C

Reaktionszeit / min	Phenolgehalt / mol-%	Cyclohexanon-gehalt / mol-%	Cyclohexanol-gehalt / mol-%	Gehalt Kohlenwasserstoffe / mol-%
0	100	0	0	0
10	56,4	43,0	0,6	0
25	22,0	73,5	4,5	0
45	5,8	81,3	12,9	0
80	0,7	73,1	26,2	0
170	0	54,7	45,3	0

Versuch Nummer 5

Einsatz: 10 g 4-(4-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol
Lösungsmittel: 100 mL 2-Propanol
Katalysator: 0,75 g Platin-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g),
Soda-Gehalt 10 % (g/g)
Wasserstoffdruck: 5 bar
Reaktionstemperatur: 80 °C

Reaktionszeit / min	Phenolgehalt / mol-%	Cyclohexanon-gehalt / mol-%	Cyclohexanol-gehalt / mol-%	Gehalt Kohlenwasserstoffe / mol-%
0	100	0	0	0
10	96,5	0,7	2,8	0
45	90,8	0,5	8,7	0
80	84,0	0,3	15,7	0
170	76,0	0	24,0	0

Versuch Nummer 6

Einsatz: 10 g 4-(4-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol
Lösungsmittel: 100 mL 2-Propanol
Katalysator: 0,75 g Rhodium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g),
Soda-Gehalt 10 % (g/g)
Wasserstoffdruck: 5 bar
Reaktionstemperatur: 80 °C

Reaktionszeit / min	Phenolgehalt / mol-%	Cyclohexanon-gehalt / mol-%	Cyclohexanol-gehalt / mol-%	Gehalt Kohlenwasserstoffe / mol-%
0	100	0	0	0
10	94,0	2,5	3,5	0
25	82,7	3,9	13,4	0,8
80	67,4	4,5	27,3	0,9

Versuch Nummer 7

Einsatz: 10 g 4-(4-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol
Lösungsmittel: 100 mL Methanol
Katalysator: 0,75 g Palladium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g),
Soda-Gehalt 10 % (g/g)
Wasserstoffdruck: 5 bar
Reaktionstemperatur: 110 °C

Reaktionszeit / min	Phenolgehalt / mol-%	Cyclohexanon-gehalt / mol-%	Cyclohexanol-gehalt / mol-%	Gehalt Kohlenwasserstoffe / mol-%
0	100	0	0	0
10	52,3	47,7	1,0	0
25	20,0	73,7	6,3	0
45	3,9	81,1	15,0	0
80	0,2	70,9	28,9	0
170	0	44,3	55,7	0

Versuch Nummer 8

Einsatz: 10 g 4-(4-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol
Lösungsmittel: 100 mL Tetrahydrofuran
Katalysator: 0,75 g Palladium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g),
Soda-Gehalt 10 % (g/g)
Wasserstoffdruck: 5 bar
Reaktionstemperatur: 110 °C

Reaktionszeit / min	Phenolgehalt / mol-%	Cyclohexanon-gehalt / mol-%	Cyclohexanol-gehalt / mol-%	Gehalt Kohlenwasserstoffe / mol-%
0	100	0	0	0
10	87,0	13,0	0	0
80	58,1	31,9	10,0	0
170	40,0	42,0	18,0	0

Versuch Nummer 9

Einsatz: 10 g 4-(4-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol
Lösungsmittel: 100 mL 1,4-Dioxan
Katalysator: 0,75 g Palladium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g),
Soda-Gehalt 10 % (g/g)
Wasserstoffdruck: 5 bar
Reaktionstemperatur: 110 °C

Reaktionszeit / min	Phenolgehalt / mol-%	Cyclohexanon-gehalt / mol-%	Cyclohexanol-gehalt / mol-%	Gehalt Kohlenwasserstoffe / mol-%
0	100	0	0	0
25	66,4	33,0	0,6	0
80	42,4	54,4	3,2	0
170	22,6	68,8	8,6	0

Versuch Nummer 10

Einsatz: 10 g 4-(4-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol
Lösungsmittel: 100 mL Anisol
Katalysator: 0,75 g Palladium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g),
Soda-Gehalt 10 % (g/g)
Wasserstoffdruck: 5 bar
Reaktionstemperatur: 110 °C

Reaktionszeit / min	Phenolgehalt / mol-%	Cyclohexanon-gehalt / mol-%	Cyclohexanol-gehalt / mol-%	Gehalt Kohlenwasserstoffe / mol-%
0	100	0	0	0
10	87,8	12,2	0	0
25	75,8	24,2	0	0
45	61,4	38,6	0	0
80	45,0	54,5	0,6	0
110	33,3	65,7	1,0	0
170	19,4	78,4	2,2	0

Versuch Nummer 11

Einsatz: 10 g 4-(4-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol
Lösungsmittel: 100 mL Toluol
Katalysator: 0,75 g Palladium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g),
Soda-Gehalt 10 % (g/g)
Wasserstoffdruck: 5 bar
Reaktionstemperatur: 110 °C

Reaktionszeit / min	Phenolgehalt / mol-%	Cyclohexanon-gehalt / mol-%	Cyclohexanol-gehalt / mol-%	Gehalt Kohlenwasserstoffe / mol-%
0	100	0	0	0
10	83,5	16,5	0	0
25	64,7	35,1	0,2	0
45	46,8	52,7	0,5	0
80	24,2	74,8	1,0	0
110	8,1	90,5	1,4	0
170	1,8	95,4	2,8	0

Versuch Nummer 12

Einsatz: 10 g 4-(4-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol
Lösungsmittel: 100 mL o-Xylol
Katalysator: 0,75 g Palladium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g),
Soda-Gehalt 10 % (g/g)
Wasserstoffdruck: 5 bar
Reaktionstemperatur: 110 °C

Reaktionszeit / min	Phenolgehalt / mol-%	Cyclohexanon-gehalt / mol-%	Cyclohexanol-gehalt / mol-%	Gehalt Kohlenwasserstoffe / mol-%
0	100	0	0	0
10	68,5	31,5	0	0
25	42,8	57,0	0,2	0
45	22,9	76,3	0,8	0
80	9,3	89,1	1,6	0
110	5,6	92,2	2,2	0
170	1,4	94,5	4,1	0

Versuch Nummer 13

Einsatz: 10 g 4-(4-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol
Lösungsmittel: 100 mL n-Heptan
Katalysator: 0,75 g Palladium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g),
Soda-Gehalt 10 % (g/g)
Wasserstoffdruck: 5 bar
Reaktionstemperatur: 110 °C

Reaktionszeit / min	Phenolgehalt / mol-%	Cyclohexanon-gehalt / mol-%	Cyclohexanol-gehalt / mol-%	Gehalt Kohlenwasserstoffe / mol-%
0	100	0	0	0
10	19,7	79,2	1,1	0
25	0,2	94,3	5,5	0
80	0	78,5	21,5	0
170	0	57,0	43,0	0

Versuch Nummer 14

Einsatz: 10 g 4-(4-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol
Lösungsmittel: 100 mL o-Xylol
Katalysator: 0,75 g Palladium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g),
Natriumiodid-Gehalt 10 % (g/g)
Wasserstoffdruck: 5 bar
Reaktionstemperatur: 110 °C

Reaktionszeit / min	Phenolgehalt / mol-%	Cyclohexanon-gehalt / mol-%	Cyclohexanol-gehalt / mol-%	Gehalt Kohlenwasserstoffe / mol-%
0	100	0	0	0
80	100	0	0	0
170	100	0	0	0

Versuch Nummer 15

Einsatz: 10 g 4-(4-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol
Lösungsmittel: 100 mL o-Xylol
Katalysator: 0,75 g Palladium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g),
Natriumsulfat-Gehalt 10 % (g/g)
Wasserstoffdruck: 5 bar
Reaktionstemperatur: 110 °C

Reaktionszeit / min	Phenolgehalt / mol-%	Cyclohexanon-gehalt / mol-%	Cyclohexanol-gehalt / mol-%	Gehalt Kohlenwasserstoffe / mol-%
0	100	0	0	0
10	98,6	1,4	0	0
80	93,3	6,7	0	0
170	88,0	12,0	0	0

Versuch Nummer 16

Einsatz: 10 g 4-(4-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol
Lösungsmittel: 100 mL o-Xylol
Katalysator: 0,75 g Palladium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g),
Natriumphosphat-Gehalt 10 % (g/g)
Wasserstoffdruck: 5 bar
Reaktionstemperatur: 110 °C

Reaktionszeit / min	Phenolgehalt / mol-%	Cyclohexanon-gehalt / mol-%	Cyclohexanol-gehalt / mol-%	Gehalt Kohlenwasserstoffe / mol-%
0	100	0	0	0
10	75,6	24,4	0	0
25	58,5	41,3	0,2	0
45	37,6	61,8	0,6	0
80	21,0	77,4	1,6	0
110	14,7	83,3	2,0	0
170	6,0	90,0	4,0	0

Versuch Nummer 17

Einsatz: 10 g 4-(4-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol
Lösungsmittel: 100 mL o-Xylol
Katalysator: 0,75 g Palladium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g),
Natriumtatrat-Gehalt 10 % (g/g)
Wasserstoffdruck: 5 bar
Reaktionstemperatur: 110 °C

Reaktionszeit / min	Phenolgehalt / mol-%	Cyclohexanon-gehalt / mol-%	Cyclohexanol-gehalt / mol-%	Gehalt Kohlenwasserstoffe / mol-%
0	100	0	0	0
10	86,0	14,0	0	0
45	65,0	35,0	0	0
80	35,4	64,1	0,5	0
170	21,8	76,9	1,3	0

Versuch Nummer 18

Einsatz: 10 g 4-(4-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol
Lösungsmittel: 100 mL o-Xylol
Katalysator: 0,75 g Palladium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g),
Natriumhydroxid-Gehalt 10 % (g/g)
Wasserstoffdruck: 5 bar
Reaktionstemperatur: 110 °C

Reaktionszeit / min	Phenolgehalt / mol-%	Cyclohexanon-gehalt / mol-%	Cyclohexanol-gehalt / mol-%	Gehalt Kohlenwasserstoffe / mol-%
0	100	0	0	0
10	71,2	27,9	0,9	0
25	50,3	46,4	3,3	0
45	40,5	54,0	5,5	0
110	34,4	56,9	8,7	0

Versuch Nummer 19

Einsatz: 10 g 4-(4-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol
Lösungsmittel: 100 mL o-Xylol
Katalysator: 0,75 g Palladium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g),
Natriumhydrogenphosphat-Gehalt 8,5 % (g/g)
Wasserstoffdruck: 5 bar
Reaktionstemperatur: 110 °C

Reaktionszeit / min	Phenolgehalt / mol-%	Cyclohexanon-gehalt / mol-%	Cyclohexanol-gehalt / mol-%	Gehalt Kohlenwasserstoffe / mol-%
0	100	0	0	0
10	95,3	4,7	0	0
45	83,3	16,2	0	0
110	69,4	30,1	0,5	0
170	62,3	37,1	0,6	0

Versuch Nummer 20

Einsatz: 10 g 4-(4-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol
Lösungsmittel: 100 mL o-Xylol
Katalysator: 0,75 g Palladium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g),
Natriumdihydrogenphosphat-Gehalt 7 % (g/g)
Wasserstoffdruck: 5 bar
Reaktionstemperatur: 110 °C

Reaktionszeit / min	Phenolgehalt / mol-%	Cyclohexanon-gehalt / mol-%	Cyclohexanol-gehalt / mol-%	Gehalt Kohlenwasserstoffe / mol-%
0	100	0	0	0
10	98,5	1,5	0	0
80	93,7	6,1	0,2	0
170	86,2	13,1	0,7	0

Versuch Nummer 21

Einsatz: 10 g 4-(4-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol
Lösungsmittel: 100 mL o-Xylol
Katalysator: 0,75 g Palladium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g),
Natriumcarbonat-Gehalt 10 % (g/g)
Wasserstoffdruck: 5 bar
Reaktionstemperatur: 125 °C

Reaktionszeit / min	Phenolgehalt / mol-%	Cyclohexanon- gehalt / mol-%	Cyclohexanol- gehalt / mol-%	Gehalt Kohlenwasserstoffe / mol-%
0	100	0	0	0
1	93,3	6,7	0	0
3	82,6	17,4	0	0
6	63,8	36,2	0	0
10	43,0	57,0	0	0
20	22,0	77,8	0,2	0
35	7,7	91,4	0,9	0
50	0,3	96,4	3,3	0

Versuch Nummer 22

Einsatz: 10 g 4-(4-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol
Lösungsmittel: 100 mL o-Xylol
Katalysator: 0,75 g Palladium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g),
Natriumcarbonat-Gehalt 10 % (g/g)
Wasserstoffdruck: 50 bar
Reaktionstemperatur: 125 °C

Reaktionszeit / min	Phenolgehalt / mol-%	Cyclohexanon- gehalt / mol-%	Cyclohexanol- gehalt / mol-%	Gehalt Kohlenwasserstoffe / mol-%
0	100	0	0	0
1	85,8	14,2	0	0
3	49,3	49,8	0,9	0
6	29,2	68,3	2,5	0
10	16,2	77,4	6,4	0
15	8,0	76,4	15,6	0
20	1,3	72,7	25,0	0

Versuch Nummer 23

Versuch mit eingebauter Filtereinheit

Einsatz: 10 g 4-(4-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol
Lösungsmittel: 100 mL o-Xylol
Katalysator: 0,75 g Palladium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g),
Natriumcarbonat-Gehalt 10 % (g/g)
Wasserstoffdruck: 5 bar
Reaktionstemperatur: 110 °C

Reaktionszeit / min	Phenolgehalt / mol-%
0	100
10	70,5
25	44,0
45	22,2
80	12,0
110	4,0
170	0,8

Versuche 24 - 26

Messung der Verweilzeitsummenkurve $F(t)$

Lösungsmittel: o-Xylol
 Markierungssubstanz: 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-cyclohexanon
 Temperatur: 125 °C
 Füllstand des Reaktors: 150 mL

Versuch Nummer 24		Versuch Nummer 25		Versuch Nummer 26	
Verweilzeit $\tau = 5$ min		Verweilzeit $\tau = 10$ min		Verweilzeit $\tau = 30$ min	
Zeit	F (t)	Zeit	F (t)	Zeit	F (t)
0	0	0	0	0	0
2	0,4	3	0,15	5	0,26
4	0,58	6	0,48	15	0,49
6	0,73	9	0,52	25	0,68
10	0,83	12	0,72	35	0,81
14	0,91	18	0,85	45	0,95
18	0,98	24	0,91	60	0,93
22	0,97	30	0,95	80	1

Versuch Nummer 27

Vermessung der Reaktionsgeschwindigkeit r_{Phenol} in Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit R

Feedkonzentration: 1 mol L⁻¹ [4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol in o-Xylol]
 Reaktionsvolumen: 100 mL
 Katalysatormasse: 0,2 g Palladium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g), Natriumcarbonat-Gehalt 10 % (g/g)
 Sodazusatz: 1 g
 Verweilzeit: 10 min

Temperatur 110 °C			Temperatur 125 °C			Temperatur 140 °C		
R / min ⁻¹	c _e / mol L ⁻¹	r _{Phenol} / mol g ⁻¹ min ⁻¹	R / min ⁻¹	c _e / mol L ⁻¹	r _{Phenol} / mol g ⁻¹ min ⁻¹	R / min ⁻¹	c _e / mol L ⁻¹	r _{Phenol} / mol g ⁻¹ min ⁻¹
600	0,884	0,0058	600	0,86	0,007	600	0,82	0,009
900	0,87	0,0065	900	0,8	0,01	900	0,68	0,016
1050	0,86	0,0066	1050	0,78	0,011	1050	0,65	0,0175
1200	0,86	0,0066	1200	0,78	0,011	1200	0,64	0,018

Versuch Nummer 28

Untersuchung auf Limitation der Reaktion durch den Gas-Flüssig-Stoffübergang des Wasserstoffs

Feedkonzentration: 1 mol L⁻¹ [4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol in o-Xylol]
 Reaktionstemperatur: 125 °C
 Reaktionsvolumen: 100 mL
 Katalysator: Palladium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g), Natriumcarbonat-Gehalt 10 % (g/g)
 Sodazusatz: 1 g

Wasserstoffdruck 5 bar				Wasserstoffdruck 50 bar			
τ / min	m_K / g	c_e / mol L ⁻¹	r_{Phenol} / mol g ⁻¹ min ⁻¹	τ / min	m_K / g	c_e / mol L ⁻¹	r_{Phenol} / mol g ⁻¹ min ⁻¹
10	0,1	0,93	0,007	10	0,2	0,76	0,012
10	0,33	0,76	0,0073	10	0,4	0,56	0,011
10	0,8	0,4	0,0075	5	0,8	0,54	0,0115

Versuch Nummer 29

Qualitativer Test auf Vorliegen einer Porendiffusionshemmung der Reaktion

Eduktlösung: 10 g 4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol in 100 mL o-Xylol
 Reaktionstemperatur: 125 °C
 Wasserstoffdruck: 5 bar
 Katalysator: 0,75 g Palladium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g), Natriumcarbonat-Gehalt 10 % (g/g)

Korngröße 0 - 20 µm		Korngröße 32 - 40µm		Korngröße > 106µm	
Umsatz / %	Selektivität / %	Umsatz / %	Selektivität / %	Umsatz / %	Selektivität / %
0	100	0	100	0	100
23,0	100	8,6	100	29	100
47,3	100	18,3	100	45,4	100
69,5	99,7	30,2	100	62,6	99,1
85,3	99,5	56,9	100	84,1	98,5
97,5	96,0	87,2	97,9	92,5	97,5
-	-	-	-	98,4	95,6

Versuch Nummer 30

Feedkonzentration: 1 mol L⁻¹ [4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol in o-Xylol]
Reaktionsvolumen: 100 mL
Reaktionstemperatur: 110 °C
Wasserstoffdruck: 5 bar
Katalysatormasse: 0,2 g Palladium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g), Natriumcarbonat-Gehalt 10 % (g/g)
Verweilzeit: 10 min

Versuchsdauer / min	c _e / mol L ⁻¹	r _{Phenol} / mol g ⁻¹ min ⁻¹
0	0,876	0,0062
30	0,878	0,0061
60	0,886	0,0057
90	0,89	0,0055
120	0,9	0,005
150	0,904	0,0048
200	0,916	0,0042

Versuch Nummer 31

Feedkonzentration: 1 mol L⁻¹ [4-(4'-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol in o-Xylol]
Reaktionsvolumen: 100 mL
Reaktionstemperatur: 110 °C
Wasserstoffdruck: 5 bar
Katalysatormasse: 0,2 g Palladium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g), Natriumcarbonat-Gehalt 10 % (g/g)
Sodazusatz: 1 g
Verweilzeit: 10 min

Versuchsdauer / min	c _e / mol L ⁻¹	r _{Phenol} / mol g ⁻¹ min ⁻¹
0	0,877	0,0062
30	0,88	0,006
60	0,878	0,0061
90	0,882	0,0059
120	0,882	0,0059
150	0,884	0,0058
200	0,884	0,0058

Versuch Nummer 32

Reaktionsvolumen: 100 mL

Wasserstoffdruck: 5 bar

Katalysator: Palladium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g), Natriumcarbonat-Gehalt 10 % (g/g)

Sodazuschlag: 1 g

Verweilzeit: 10 min

m_K / g	Feedkonzentration $c_0 / \text{mol L}^{-1}$	Produktkonzentration $c_e / \text{mol L}^{-1}$	Reaktionsgeschwindigkeit $r^{\text{Phenol}} / \text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$
Reaktionstemperatur 110 °C			
0,2	0,125	0,09	0,0018
0,2	0,27	0,21	0,003
0,2	0,55	0,45	0,005
0,2	1,0	0,87	0,0065
0,2	1,515	1,38	0,00675
Reaktionstemperatur 125 °C			
0,15	1,275	0,09	0,0025
0,15	0,263	0,2	0,0042
0,15	0,518	0,41	0,0072
0,15	1,04	0,875	0,011
0,15	1,5	1,32	0,012
Reaktionstemperatur 140 °C			
0,1	0,08	0,05	0,003
0,1	0,269	0,19	0,0079
0,1	0,504	0,38	0,0124
0,1	0,98	0,8	0,018

Versuch Nummer 33

Reaktionsvolumen: 100 mL

Reaktionstemperatur: 140 °C

Wasserstoffdruck: 5 bar

Katalysator: 2 g Palladium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g), Natriumcarbonat-Gehalt 10 % (g/g)

Sodazuschlag: 1 g

Verweilzeit: 30 min

Cyclohexanonkonzentration im Feed / mol L^{-1}	Cyclohexanonkonzentration im Produkt / mol L^{-1}	Reaktionsgeschwindigkeit $r_{\text{Cyclohexanon}} /$ $10^{-5} \text{ mol g}^{-1} \text{ min}^{-1}$
0,25	0,225	4,2
0,475	0,448	4,6
0,92	0,897	4
1,67	1,645	4,3

Versuch Nummer 34

Reaktionsvolumen: 100 mL

Reaktionstemperatur: 125 °C

Wasserstoffdruck: 5 bar

Katalysator: 0,2 g Palladium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g), Natriumcarbonat-Gehalt 10 % (g/g)

Sodazuschlag: 1 g

Verweilzeit: 10 min

$c_{\text{Cyclohexanon}} /$ mol L^{-1}	$c_{0,\text{Phenol}} /$ mol L^{-1}	$c_{e,\text{Phenol}} /$ mol L^{-1}	$r_{\text{Phenol}} /$ $\text{mol g}^{-1} \text{ min}^{-1}$
0	0,4	0,262	0,0069
0,12	0,4	0,266	0,0067
0,27	0,4	0,27	0,0065
0,63	0,4	0,266	0,0067
0,88	0,4	0,27	0,0065

Versuch Nummer 35

Feed-Cyclohexanonkonzentration: 0,5 mol L⁻¹ in o-Xylol
 Reaktionsvolumen: 100 mL
 Reaktionstemperatur: 140 °C
 Wasserstoffdruck: 5 bar
 Katalysator: 0,5 g Palladium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g),
 Natriumcarbonat-Gehalt 10 % (g/g)
 Sodazuschlag: 1 g
 Verweilzeit: 10 min

$c_{0,\text{Phenol}} / \text{mol L}^{-1}$	$c_{e,\text{Phenol}} / \text{mol L}^{-1}$	$c_{e,\text{Cyclohexanol}} / \text{mol L}^{-1}$	$r_{\text{Cyclohexanon}} / 10^{-5} \text{ mol g}^{-1} \text{ min}^{-1}$
0	0	0,0022	4,4
0,38	0,13	0,0021	4,2
0,68	0,28	0,0023	4,6
1,065	0,44	0,0022	4,5

Versuch Nummer 36

Untersuchung der Abhängigkeit der Phenolderivat-Hydrierrate vom Wasserstoffdruck

Reaktionsvolumen: 100 mL
 Katalysator: Palladium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g),
 Natriumcarbonat-Gehalt 10 % (g/g)
 Lösungsmittel: o-Xylol
 Sodazuschlag: 1 g
 Verweilzeit: 10 min

Temperatur / °C	m_K / g	$c_{0,\text{Phenol}} / \text{mol L}^{-1}$	$c_{e,\text{Phenol}} / \text{mol L}^{-1}$	$r_{\text{Phenol}} / \text{mol g}^{-1} \text{ min}^{-1}$
5 bar Wasserstoffdruck				
110	0,2	1	0,882	0,0059
125	0,15	1	0,877	0,0082
140	0,1	1	0,862	0,138
25 bar Wasserstoffdruck				
110	0,2	1	0,845	0,0077
125	0,15	1	0,7705	0,0153
140	0,1	1	0,714	0,0286
50 bar Wasserstoffdruck				
110	0,2	1	0,77	0,0116
125	0,15	1	0,67	0,022
140	0,1	1	0,62	0,038

Versuch Nummer 37

Untersuchung der Abhängigkeit der Cyclohexanonderivat-Hydrierrate vom Wasserstoffdruck

Reaktionsvolumen: 100 mL
Lösungsmittel: o-Xylol
Katalysator: Palladium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g),
Natriumcarbonat-Gehalt 10 % (g/g)
Sodazuschlag: 1 g
Verweilzeit: 30 min

Temperatur / °C	m _K / g	c _{0,Cyclohexanon} / mol L ⁻¹	c _{e,Cyclohexanon} / mol L ⁻¹	r _{Cyclohexanon} / mol g ⁻¹ min ⁻¹
5 bar Wasserstoffdruck				
110	4	0,5	0,483	0,0059
125	4	0,5	0,466	0,0082
140	4	0,5	0,44	0,138
25 bar Wasserstoffdruck				
110	4	0,5	0,417	0,0077
125	4	0,5	0,366	0,0,153
140	3	0,5	0,3	0,0286
50 bar Wasserstoffdruck				
110	4	0,5	0,333	0,0116
125	4	0,5	0,23	0,022

Versuch Nummer 38

Einsatz: 10 g 4-(4-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol
Lösungsmittel: 100 mL o-Xylol
Katalysator: 0,4 g Palladium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g),
Soda-Gehalt 10 % (g/g)
Wasserstoffdruck: 5 bar
Reaktionstemperatur: 110 °C

Reaktionsdauer / min	Phenolgehalt / mol-%
0	100
1	90,7
3	79,8
6	66,6
10	52,7
20	30,8

Versuch Nummer 39

Einsatz: 10 g 4-(4-trans-n-Propylcyclohexyl)-phenol
Lösungsmittel: 100 mL o-Xylol
Katalysator: 0,4 g Palladium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g),
Soda-Gehalt 10 % (g/g)
Wasserstoffdruck: 5 bar
Reaktionstemperatur: 125 °C

Reaktionsdauer / min	Phenolgehalt / mol-%
0	100
2	85,8
6	67,7
12	42
20	24

Versuch Nummer 40

Einsatz: 10 g Biphenyl-4-ol
Lösungsmittel: 100 mL o-Xylol
Katalysator: 0,75 g Palladium-Kohle, Edelmetall-Gehalt 5 % (g/g),
Soda-Gehalt 10 % (g/g)
Wasserstoffdruck: 5 bar
Reaktionstemperatur: 125 °C

Gehalte an Edukt und Primärprodukten

Zeit / min	Biphenyl-4-ol / mol-%	4-Phenylcyclohexanon / mol-%	4-Cyclohexylphenol / mol-%
0	100	0	0
11	82,5	15,2	2,3
22	59,5	35,8	4,7
37	33,8	58,8	7,4
60	9	80,6	9,4
73	1	87,7	9,1
97	0	84,6	5,2
135	0	78,8	14
206	0	68,4	0

Gehalte an Sekundärprodukten

Zeit / min	4-Phenylcyclohexanol / mol-%	4-Cyclohexylcyclo- hexanon / mol-%	4-Cyclohexylcyclo- hexanol / mol- %
0	0	0	0
11	0	0	0
22	0	0	0
37	0	0	0
60	1	0	0
73	1,5	0,7	0
97	6	4,1	0,1
135	11,5	7,8	0,5
206	20,5	9,9	1,2

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Markus Wydra
Geburtsdatum/-ort:	17.05.1966 in Bensberg/Köln
Familienstand:	ledig
Staatsangehörigkeit:	deutsch

Schulausbildung

1972-1973	Colegio Esperanza, Valencia/Venezuela
1973-1976	Grundschule Abensberg
1976-1977	Grund- und Hauptschule, Urberach/Rödermark
1977-1978	Gymnasium Theodor-Körner-Schule, Bochum
1978-1986	Gymnasium Eleonorenschule, Darmstadt
Juni 1986	Erlangung der Allgemeinen Hochschulreife

Praktikum, Zivildienst

November 1986 - Februar 1987	Praktikum im Prüflabor für Dekorfarben, Bereich Keramische Farben und Spezialprodukte, Degussa AG, Frankfurt/Main
März 1987 - Oktober 1988	Zivildienst beim Zweckverband Krankentransport und Rettungsdienst des DRK, Darmstadt

Studium

Oktober 1988 - April 1991	Grundstudium der Chemie an der TH Darmstadt
April 1991	Abschluß des Vordiploms
April 1991 - November 1994	Hauptstudium der Chemie an der TH Darmstadt mit Schwerpunkt Analytik
November 1994	Abschluß der Diplomarbeit

Arbeitsverhältnis

März - November 1995	Mitarbeiter der Merck KGaA, Darmstadt, im Bereich Zentrale Verfahrensentwicklung/Druckreaktionszentrum
----------------------	---

Promotion

Dezember 1995 - Dezember 1999	Promotionsstudent an der TU Darmstadt, Institut für Chemische Technologie (Prof. Dr. H. Vogel) und bis Mai 1999 Freier Mitarbeiter der Merck KGaA, Darmstadt
-------------------------------	--

Markus Wydra
Adlerstrasse 7
63322 Rödermark

Rödermark, den 23.12.1999

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

(Markus Wydra)

Markus Wydra
Adlerstrasse 7
63322 Rödermark

Rödermark, den 23.12.1999

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

(Markus Wydra)